

Zur Kinetik der Reaktion des Kaliumbromids mit Chlor

von

ERICH SÄLZLE

Inaugural - Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Ludwig-Maximilians-Universität
zu München
vorgelegt
von
Erich Sälzle
aus
München

November 1959



5349/60

Berichterstatter: Prof. Dr. G.M. Schwab

Tag der mündlichen Prüfung: 16. Dez. 1959

Zur Kinetik der Reaktion des Kaliumbromids
mit Chlor.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr.Dr.h.c.
G.M. Schwab möchte ich an dieser Stelle für seine
wertvollen Ratschläge und für seine stets freundli-
che Unterstützung danken, die er mir während der
Durchführung der vorliegenden Arbeit zuteil werden
ließ.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
I. <u>Einleitung und Problemstellung</u>	1
II. <u>Experimenteller Teil</u>	
A) <u>Beschreibung der Apparatur</u>	3
b) <u>Messungen</u>	
1. Der Einfluß der eingesetzten Menge auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Chlorierung von KBr.	10
2. Der Einfluß der Korngröße auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Chlorierung von KBr.	14
3. Der Einfluß der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Chlorierung von KBr.	18
4. Bestimmung der Aktivierungsenergie der Chlorierung von KBr.	28
5. Bestimmung der Bromadsorption bei der Chlorierung von KBr.	37
6. Bestimmung der Rückreaktion	40
7. Bestimmung der Aktivierungsenergie der Rückreaktion.	47
8. Bestimmung der Bromhemmung.	49
9. Einfluß des Wasserdampfes auf die Chlorierung von festem KBr.	55
10. Bestimmung der Aktivierungsenergie der Chlorierung von KBr bei Anwesenheit von Wasserdampf.	65
11. Einfluß des Wasserdampfes auf die Rückreaktion	73
12. Der Einfluß des Wasserdampfes auf die Aktivierungsenergie der Rückreaktion.	80
13. Der Einfluß des Wasserdampfes auf den Verlauf bei Bromhemmung.	83
14. Versuch einer Kinetik für die Chlorierung von Kaliumbromid.	91
15. Abschätzung der Reaktionswärme.	92

III. Diskussion

16. Diskussion eines möglichen Reaktions- schemas.	102
17. Zusammenfassung.	112
Literaturverzeichnis	115

Einleitung und Problemstellung.

In einer im Prinzip analog gebauten Apparatur, wie sie G.M. Schwab(1) und Th. Skoulikidis für die Untersuchung der Chlorierung von AgBr in Abhängigkeit der Temperatur und G.M.Schwab und S.A. Riethmayer (2) bei der Untersuchung der Einwirkung von Chlor auf Thallium(I)chlorid verwandt haben, wurde in der vorhergehenden Diplomarbeit (5) die Einwirkung von trockenem Chlor auf Kaliumbromid untersucht.

Auf Grund der bei tiefen Temperaturen allein vorherrschenden Kationenbeweglichkeit im KBr ist mit dem Beginn der Anionenbeweglichkeit bei ungf. 320°C . eine deutliche Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit zu erwarten. Wir stützen uns dabei im wesentlichen auf die von Phipps und Partridge (3) an festen KBr-Kristallen ausgeführten Leitfähigkeitsmessungen. Entsprechend dem zweiten Knick in der Leitfähigkeitskurve für KBr bei 370°C . ist also ein Knick in der Geraden im Arrhenius-Diagramm für die Chlorierung von festem KBr zu erwarten.

Statt dessen ergibt das Experiment für die Reaktion



bei ungf. 385°C . ein Geschwindigkeitsmaximum, dessen Klärung Ziel und Aufgabe der vorliegenden Dissertation ist.

Besondere Sorgfalt gilt dem Nachweis der Rückreaktion, d.h. der Umkehrbarkeit der obengenannten Chlorierung. Die quantitative Bestimmung der Bromadsorption lieferte eine weitere Bestätigung für die zuerst rein hypothetische Annahme der Rückreaktion als einziger Ursache für das Auftreten des Geschwindigkeitsmaximums. Im folgenden wird auch noch der katalytische Einfluß des Wasserdampfes auf die Chlorierung von KBr und auf die Bromierung von KCl studiert.

- (1) G.M.Schwab *Chimia* 9 (1955) 250
- (2) G.M. Schwab u. S.A. Riethmayer
Journal de Chimie Physique, 1956 p. 823
"Zeitschrift für Physikalische Chemie, Neue Folge" 7, 5/6 1956
- (3) T.E. Phipps and E.G. Partridge
Journal of the American Chem.Soc. 51 (1929) 1331
- (4) Erich Sälzle, Diplomarbeit, Universität München (1958).

A) Beschreibung der Apparatur (Abb. 1)

In einem senkrecht stehenden Reaktionsrohr (3) befindet sich eine Quarzspiralwaage, bei der unterhalb der Feder (4) ein dünnes Glasplättchen (5) mit Millimetermaßstab angebracht ist. Bei einer Belastung von 100 mg befindet sich das Reaktionsgefäß (6) 5 mm entfernt von einem senkrecht von unten eingeführten Thermoelement (9). Das Reaktionsrohr (3) ist im mittleren Bereich von einem elektrischen Ofen (2) umgeben, der stufenlos die Einstellung jeder gewünschten Temperatur bis 600°C. gestattet. In der Höhe des Glasplättchens (5) befindet sich ein Projektor (8), dessen Kondensor paralleles Licht über eine Ausgleichslinse (7a) auf das Plättchen (5) mit dem eingeritzten Millimetermaßstab wirft. Die Abbildung des Maßstabes erfolgt mittels eines Objektivs (7b) (Cassar 1 : 3,5; $f = 50$ mm) auf der gegenüberliegenden Wand (15).

Um mit der Apparatur brauchbare und reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten, muß man definierte Strömungsverhältnisse schaffen. Man erreicht dies durch Kombination zweier Strömungswege. Das Gas wird einer Bombe entnommen und strömt bei geöffnetem Hahn H1 und geschlossenem Hahn H2 durch einen Trockenturm, zwei Waschflaschen, einen Strömungsmesser und schließlich über eine Waschflasche mit verstellbarer Eintauchhöhe in den Abzug. Schließt man den Hahn H1 und öffnet den Hahn H2, so strömt Gas nach dem Strömungsmesser über das Reaktionsrohr in einen Gasometer. Man kann durch Verstellen der Eintauchhöhe in der Waschflasche vor dem Abzug die beiden Strömungswege so aufeinander abstimmen, daß beim Umschalten am Strömungsmesser keine Schwankungen angezeigt werden. Bei allen in dieser Arbeit aufgeführten Versuchen wird die Strömungsgeschwindigkeit (bzw. der Staudruck) so gewählt, daß das Gas, um von dem Hahn H2 bis zu dem Reaktionsgefäß (6) zu gelangen, 60 Sek. braucht. Die dazu erforderliche

Strömungsgeschwindigkeit wird empirisch ermittelt und kann mit Hilfe des Staudruckmessers gut reproduziert werden.

Der Staudruck hängt von der Art des Gases und der Füllflüssigkeit des Staudruckmessers ab. Z.B. ist für die trockene Chlorierung von KBr die Füllflüssigkeit konz. Schwefelsäure. Der erforderliche Staudruck, damit das Gas in 60 Sek. von dem Hahn H2 bis zum Reaktionsgefäß (6) strömt, beträgt 85 mm.

Bestimmung der Nullzeit.

Als Nullzeit wird die Zeit definiert, die das Gas bei vorher eingestelltem Staudruck nach dem Öffnen des Hahns H2 braucht, um bis zu dem Reaktionsgefäß (6) zu strömen.

Zur Bestimmung der Nullzeit entfernt man den Ofen (2), so daß das Reaktionsgefäß (6) frei sichtbar wird. Die Waagschale (6) wird mit einer Kaliumjodid/Stärkelösung gefüllt. Nachdem ein konstanter Staudruck von 85 mm eingestellt ist, wird H 1 geschlossen und H 2 geöffnet. Sobald das Chlor das mit Kaliumjodid/Stärkelösung beschickte Reaktionsgefäß erreicht hat, färbt sich die Lösung spontan blau. Damit hat man die Möglichkeit, die Nullzeit genau zu bestimmen. Der Nullzeit von 60 Sek. entspricht ein Gasdurchfluß von 3 Ltr./Stunde, so daß der Reaktion immer genügend Chlor bzw. Brom zur Verfügung steht.

Eichung des Thermoelements.

Die Eichung des Thermoelements (9) erfolgt mit einem Hochtemperaturthermometer.

Ausmessen der Skala.

Die Millimeterskala (5) wird unter dem Mikroskop ausgemessen. Die eingeritzten Linien des Maßstabes haben eine endliche Stärke und erscheinen bei der Projektion stark vergrößert.

Deshalb werden die Strichbreiten bzw. die Abstände der äußeren und inneren Strichkanten bestimmt. Die Abstände der äußeren Strichkanten betragen 1,087 mm und 1,13 mm. Die entsprechenden Abstände der inneren Strichkanten sind 0,95 mm und 0,887 mm. Die Mittelwerte der Abstände

1,087 mm		0,95 mm	der äußeren und inneren Begrenzungs-
0,887 mm		1,13 mm	linien des Maßstabes sind 1,0085 mm und 1,018 mm.

Bestimmung der Federkonstante.

Die Bestimmung der Federkonstante erfolgt in der Weise, daß man zuerst die Waage ohne Belastung in das Rohr einführt, die Projektion scharf einstellt und die Vergrößerung bestimmt. Als Nullpunkt wird z.B. die untere Strichkante des Maßstabes festgelegt. Nun wird die Waage mit verschiedenen Gewichten belastet und der jeweilige Ausschlag auf der gegenüberliegenden Wand, an der eine Millimeterskala angebracht war, ausgemessen.

Die Werte werden erst dann reproduzierbar, wenn das Reaktionsrohr und die Optik gemeinsam in einem Rohrrahmen gespannt und dieser elastisch gegen die Wand gedrückt wird, so daß bei den unvermeidlichen Erschütterungen beim Wechseln der Gewichte das Reaktionsrohr und die damit verbundene Optik wieder in die ursprüngliche Lage zurückkehrt. Die Eichung der Feder, mit der sämtliche Versuche der vorliegenden Arbeit ausgeführt werden, ergibt bei einer Belastung von 100 mg und einer Vergrößerung von 55 auf dem Projektionsschirm einen Ausschlag von 520 mm. Daraus folgt: Bei einer Belastung von 100 mg erleidet die Feder eine Dehnung von 9,45 mm.

Der Dehnung der Feder um 1 mm entspricht eine Belastung von 10,58 mg = Federkonstante.

Die Federkonstante hat also den Wert 10,58 (mg/mm).

Bestimmung der Vergrößerung.

Der Maßstab (5) wird bei der Messung auf der gegenüberliegenden Wand (15), auf der ein Millimetermaßstab angebracht ist, abgebildet. Da der Mittelwert der Abstände der äußeren und inneren Begrenzungslinien des Maßstabes (5) 1,01 mm entspricht, kann man durch Ausmessen der abgebildeten Skala die Vergrößerung bestimmen.

Erfährt z.B. der eingeritzte Maßstab (5) eine Vergrößerung von 55, dann entspricht der Änderung des Nullpunkts bei der Projektion um 1 mm eine Gewichtsänderung von $10,58/55 = 0,193$ mg.

Bei der Vergrößerung von

54	entspricht	1 mm	Projektion	0,195 mg
55	"	1 mm	"	0,192 mg
56	"	1 mm	"	0,189 mg
57	"	1 mm	"	0,185 mg
58	"	1 mm	"	0,182 mg
59	"	1 mm	"	0,179 mg
60	"	1 mm	"	0,176 mg.

Die verschiedenen Vergrößerungen werden deshalb angeführt, weil bei den einzelnen Versuchen die Projektion immer neu scharf eingestellt und die jeweilige Vergrößerung gemessen wird. Sie schwankt zwischen 54 und 60. Dies kann damit erklärt werden, daß die Glasstäbchen, die das Reaktionsgefäß halten, nicht immer in der gleichen Richtung eingehängt und manchmal erneuert werden und somit geringfügige Schwankungen in der Lage hervorrufen, die zu den verschiedenen Scharfeinstellungen der Projektion führen.

Die maximale Ablesegenauigkeit auf der Wand (15) beträgt 0,5 mm. Das bedeutet, daß bei einer Vergrößerung von 60 eine Gewichtsänderung von 0,05 mg noch erfaßbar ist.

Berechnung der Ausbeute.

a) Für die Chlorierung von KBr.

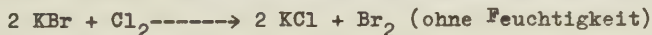
100 mg KBr wiegen nach der vollständigen Chlorierung

62,64 mg, erleiden also einen Gewichtsverlust von 37,36 mg. Bei den folgenden Versuchen wird fast immer mit einer Einwaage von 100 mg gearbeitet. Eine Gewichtsänderung von 37,36 mg bedeutet also in der vorliegenden Arbeit eine 100-prozentige Umsetzung von KBr in KCl. Ist z.B. die Vergrößerung bei der Projektion gleich 55, so entspricht einer 100-prozentigen Umsetzung von KBr ein Ausschlag von $37,36/0,192 = 194,3$ mm.

b) Für die Bromierung von KCl.

100 mg KCl wiegen nach der vollständigen Bromierung 159,9 mg, erfahren also eine Gewichtszunahme von 59,9 mg. Bei der Bromierung von KCl wird in der vorliegenden Arbeit immer mit einer Einwaage von 100 mg gearbeitet. Eine Gewichtsänderung von 59,9 mg bedeutet also eine 100-prozentige Umsetzung von KCl in KBr. Ist z.B. die Vergrößerung bei der Projektion gleich 55, so entspricht einer 100-prozentigen Umsetzung von KCl in KBr ein Ausschlag von $59,9 \cdot 0,192 = 312$ mm.

Beispiel über die Reproduzierbarkeit der Reaktion. (Abb.2)



Versuch A

Korngröße 0,05 Ø mm Temperatur 530°C (ohne Feuchtigkeit)
 Einwaage 100 mg Vergrößerung 58

Tabelle A

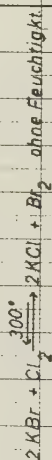
t (Min.)	mm	mg	mg/ (Min.)	t (Min.)	mm	mg	mg/ (Min.)
0,5	7	1,2	2,4	6	115	20,9	0,91
1	33	6,0	9,6	8	121	22,0	0,73
1,5	65	11,8	11,6	11	129	23,5	0,42
2	84	15,3	7,0	14	135	24,6	0,36
2,5	92	16,7	2,6	17	139	25,3	0,24
3	98	17,8	2,2	20	142	26,0	0,24
3,5	102	18,6	1,6	30	150	27,3	0,12
4	105	19,1	1,0	40	157	28,6	0,12
4,5	108	19,7	1,2	50	161	29,3	0,07
5	110	20,0	0,6	59	163	29,7	0,03

[mg] Gewichtsänderung

[mg/Min]

Beispiel der Reproduzierbarkeit

der Reaktion



bei 530°C

Einwaage 100 mg KBr

x Versuch A
o Versuch B

10 t [Min]

t [Min]

14

12

10

8

6

4

2

0

0

1

2

3

4

5

6

7

8

9

10

11

12

Versuch B

Korngröße 0,05 mm $\emptyset$ Temperatur 530°C. (ohne Feuchtigkeit)
 Einwaage 100 mg Vergrößerung 57

Tabelle B

t (Min.)	mm	mg	mg/ (Min.)	t (Min.)	mm	mg	mg/ (Min.)
0,5	6	1,1	2,2	6	113	20,9	0,74
1	27	5,0	7,8	8	120	22,3	0,63
1,5	56	10,4	10,8	11	128	23,7	0,5
2	77	14,3	7,8	14	133	24,7	0,3
2,5	86	16,0	3,4	17	137	25,4	0,2
3	95	17,3	3,6	20	141	26,1	0,2
3,5	99	18,3	2,0	30	150	27,8	0,17
4	103	19,1	1,6	40	157	29,1	0,13
4,5	106	19,7	1,2	50	160	29,7	0,06
5	109	20,2	1,0	59	163	30,2	0,06

Diese beiden Versuche sind aus einer Reihe herausgegriffen, wobei jeder Versuch viermal reproduziert wurde. Absichtlich wird, um die Grenze der Leistungsfähigkeit der Apparatur zu zeigen, der Versuch mit der höchsten Temperatur gewählt, weil gerade hier in den ersten Minuten die Geschwindigkeit der Reaktion sehr groß und die Reproduzierbarkeit am geringsten ist. Von den auch bei dieser Temperatur gemachten vier Versuchen sind die beiden oben gewählten die mit der größten Schwankung, d.h. die beiden anderen liegen innerhalb dieser Grenzen.

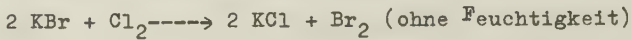
Wie aus Abb.2 ersichtlich, schwanken die Werte (2,4 und 2,2 mg/Min) in den ersten 30 Sek. um 0,2 mg. Das ist bezogen auf den Gesamtumsatz (37,36 mg) 0,5 Prozent.

Nach	30 Sek.	schwanken die Werte um	0,2 mg = 0,5 %
"	60 "	"	" " " 1,8 mg = 4,5 %
"	90 "	"	" " " 0,8 mg = 2,1 %
"	120 "	"	" " " 0,8 mg = 2,1 %
"	150 "	"	" " " 0,8 mg = 2,1 %
"	180 "	"	" " " 0,4 mg = 1,0 %.

B) Messungen.

1. Der Einfluß der eingesetzten Menge auf die Reaktionsgeschwindigkeit. (s.Abb.3)

Zum Studium des Einflusses der eingesetzten Menge auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Reaktion



wurden bei der Temperatur von 250°C. und 300°C. je zwei Versuche mit 50 mg und 100 mg Einwaage ausgeführt.

Versuch Nr.1

Korngröße 0,05 mm Ø Temperatur 250°C. (ohne Feuchtigkeit)
Einwaage 50 mg Vergrößerung 50

Tabelle 1

t (Min.)	mm	mg	mg/ (Min.)	t (Min.)	mm	mg	mg/ (Min.)
0,5	2	0,5	1,0	6	17	3,6	0,2
1	7	1,5	2,0	8	19	4,0	0,2
1,5	9	1,9	0,8	11	22	4,6	0,2
2	11	2,3	0,6	14	24	5,0	0,15
2,5	12	2,5	0,4	17	26	5,5	0,15
3	13	2,7	0,4	20	27	5,7	0,07
3,5	14	3,2	0,4	30	31	6,5	0,08
4	15	3,2	0,4	40	34	7,2	0,06
4,5	15,5	3,3	0,2	50	36	7,6	0,04
5	16	3,4	0,2	59	38	8,0	0,04

Versuch Nr. 2

Korngröße 0,05 mm Ø Temperatur 250°C. (ohne Feuchtigkeit)
Einwaage 100 mg Vergrößerung 58

Einfluß der eingesetzten Menge auf die Reaktionsgeschwindigkeit

Abb. 3

der Reaktion
 $2\text{KBr} + \text{Cl}_2 \xrightarrow{200^\circ} 2\text{KCl} + \text{Br}_2$
 ohne Feuchtigkeit
 300°C

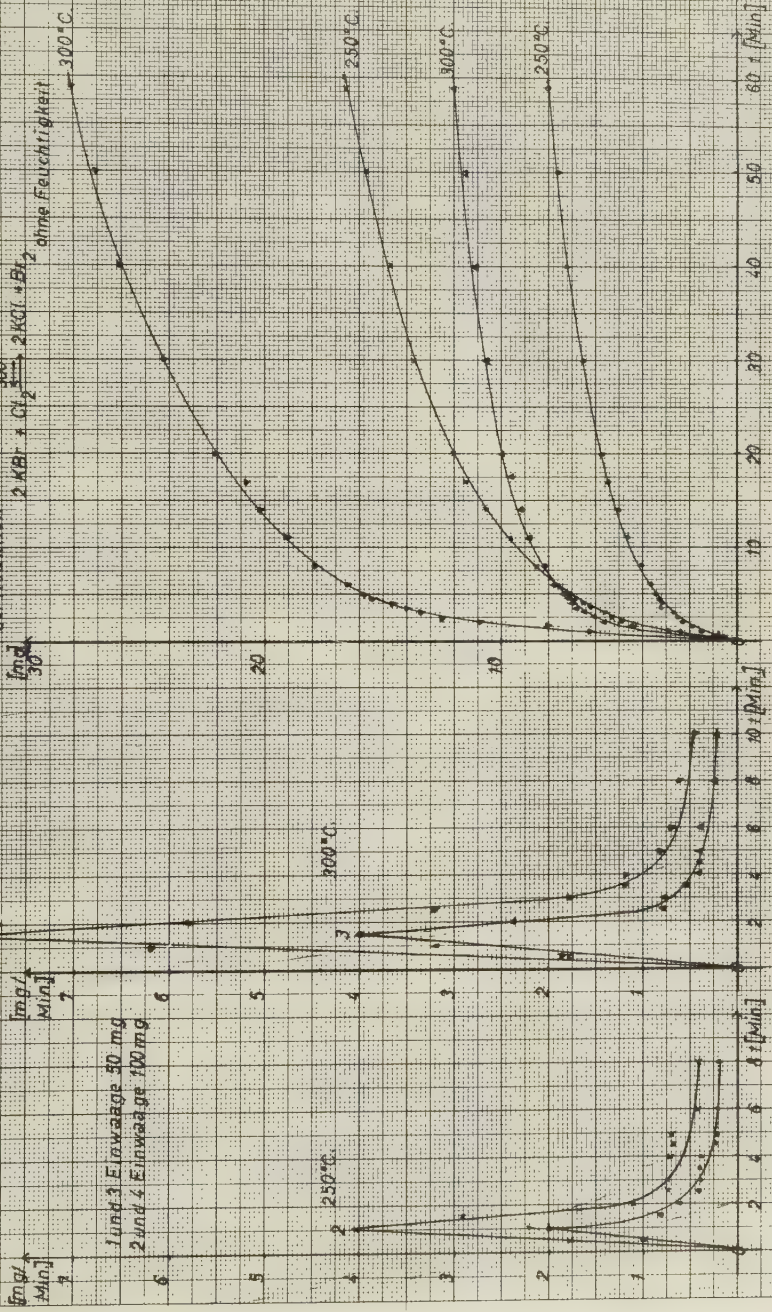


Tabelle Nr.2

t (Min.)	mm	mg	mg/ (Min.)	t (Min.)	mm	mg	mg (Min.)
0,5	5	0,91	1,8	6	42	7,6	0,4
1	16	2,91	2,0	8	47	8,56	0,4
1,5	24	4,37	2,9	11	53	9,66	0,3
2	27	4,92	1,1	14	58	10,6	0,3
2,5	29	5,28	0,72	17	63	11,5	0,3
3	31	5,65	0,74	20	66	12,0	0,2
3,5	34	6,20	1,2	30	75	13,7	0,1
4	36	6,56	0,72	40	81	14,7	0,1
4,5	38	6,92	0,72	50	86	15,7	0,09
5	40	7,29	0,74	59	91	16,6	0,09

Versuch Nr.3

Korngröße 0,05 mm Ø Temperatur 300°C. (ohne Feuch-
Einwaage 50 mg Vergrößerung 57 tigkeit)

Tabelle 3

t (Min.)	mm	mg	mg/ (Min.)	t (Min.)	mm	mg	mg (Min.)
0,05	5	0,9	1,8	6	42	7,8	0,4
1	13	2,5	3,2	8	45	8,3	0,2
1,5	24	4,5	4,0	11	48	8,9	0,2
2	31	5,7	2,4	14	50	9,2	0,1
2,5	33	6,1	0,8	17	52	9,6	0,1
3	35	6,5	0,8	20	54	10,0	0,1
3,5	37	6,8	0,6	30	57	10,6	0,06
4	38	7,0	0,4	40	60	11,1	0,06
4,5	39	7,2	0,4	50	63	11,7	0,06
5	40	7,4	0,4	59	65	12,0	0,03

Versuch Nr.4

Korngröße 0,05 mm Ø Temperatur 300°C. (ohne Feuch-
Einwaage 100 mg Vergrößerung 55 tigkeit)

Tabelle 4

t (Min.)	mm	mg	mg/ (Min.)	t (Min.)	mm	mg	mg/ (Min.)
0,5	5	0,9	1,8	1,5	42	8,0	8,0
1	21	4,0	6,2	2	57	10,9	5,8
2,5	65	12,5	3,2	11	99	19	0,4
3	70	13,4	1,8	14	105	20,2	0,4
3,5	73	14,0	1,2	17	109	20,9	0,4
4	76	14,6	1,2	20	115	22,1	0,3
4,5	80	15,5	1,6	30	126	24,2	0,2
5	82	15,8	0,8	40	136	26,1	0,2
6	86	16,5	0,7	50	141	27,1	0,1
8	93	17,9	0,6	59	146	28,0	0,1

Von den stets viermal durchgeführten Versuchen sind vier tabellarisch aufgeführt und in Abb. 3a und 3b graphisch dargestellt.

In Abb. 3a ist $\frac{\Delta x}{\Delta t}$ gegen t, also die Reaktionsgeschwindigkeit gegen die Zeit, in Abb. 3b ist der Umsatz (in mg) gegen die Zeit aufgetragen.

Man sieht daraus rein experimentell:

Die Reaktionsgeschwindigkeit ist der eingesetzten Menge proportional.

Hieraus ist zu schließen, daß die gesamte Tiefe des Bettes zur Reaktion kommt.

2. Der Einfluß der Korngröße auf die Reaktionsgeschwindigkeit.

In einer weiteren Versuchsreihe wird bei konstant gehaltener Temperatur (300°) und Einwaage (100 mg) der Einfluß der Korngröße auf die Reaktionsgeschwindigkeit untersucht.

Die verwendeten Präparate

- 1.) 0,075 - 0,06 mm Ø
- 2.) 0,06 - 0,05 mm Ø
- 3.) 0,05 - 0,04 mm Ø

werden durch Aussieben des Kristallpulvers gewonnen.

Versuch Nr.5

Korngröße	0,075 - 0,06 mm Ø	Temperatur	300°C. (ohne
Einwaage	100 mg	Vergrößerung	59 Feuchtigkeit

Tabelle 5

t (Min.)	mm	mg	mg/ (Min.)	t (Min.)	mm	mg	mg/ (Min.)
0,5	7	1,25	2,5	6	45	8,0	0,5
1	17	3,1	3,7	8	52	9,3	0,4
1,5	24	4,3	2,4	11	57	10,2	0,3
2	29	5,2	1,8	14	63	11,3	0,3
2,5	32	5,7	1,0	17	67	12,0	0,2
3	35	6,3	1,2	20	71	12,7	0,2
3,5	37	6,6	0,6	30	81	14,5	0,2
4	39	7,0	0,8	40	90	16,1	0,15
4,5	41	7,3	0,6	50	94	16,8	0,07
5	42	7,5	0,4	59	99	17,7	0,07

Einfluß der Korngröße auf die Reaktionsgeschwindigkeit

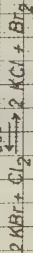
Abb. 4

[mg], Gewändg.

[mg/Min.]

der Reaktion

300°

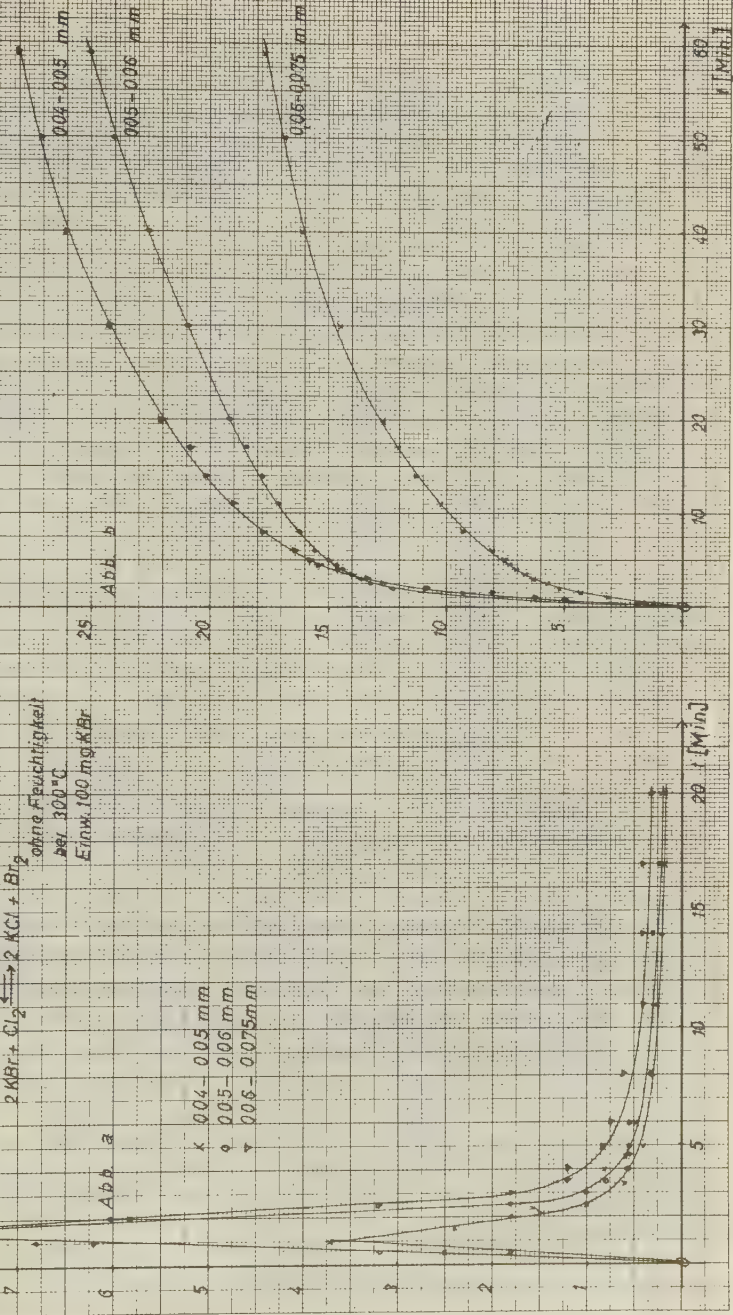


ohne Feuchtigkeit
bei 300°C
Einstw. 100 mg KBr

Abb. a

Abb. b

□ 0.04 - 0.05 mm
○ 0.05 - 0.06 mm
▽ 0.06 - 0.075 mm



Versuch Nr.6

Korngröße 0,06 - 0,05 mm Ø Temperatur 300°C. (ohne
Einwaage 100 mg Vergrößerung 60 Feuchtigkeit)

Tabelle 6

$\frac{t}{T}$ (Min.)	mm	mg	mg/ (Min.)	$\frac{t}{T}$ (Min.)	mm	mg	mg/ (Min.)
0,5	9	1,6	3,2	6	89	15,6	0,6
1	29	5,0	6,8	8	92	16,2	0,3
1,5	53	9,3	8,0	11	97	17,1	0,3
2	70	12,3	6,0	14	101	17,8	0,2
2,5	75	13,2	1,8	17	105	18,5	0,2
3	78	13,7	1,0	20	109	19,2	0,2
3,5	80	14,1	0,8	30	119	21,0	0,2
4	82	14,4	0,6	40	128	22,6	0,17
4,5	84	14,7	0,6	50	136	24,0	0,15
5	85	15,0	0,6	59	142	25,0	0,1

Versuch Nr.7

Korngröße 0,05 - 0,04 mm Ø Temperatur 300°C (ohne
Einwaage 100 mg Vergrößerung 57 Feuchtigkeit)

Der Versuch Nr.7 entspricht dem Versuch Nr.4 der Meßreihe über den Einfluß der Einwaage auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Reaktion und wird dort tabellarisch aufgeführt. Die Ergebnisse der Versuche Nr.5, 6,7 sind in der Abb. 4a und 4b graphisch aufgetragen.

Zusammenfassung der Ergebnisse der Meßreihen über den
Einfluß der eingesetzten Menge und der Korngröße auf
die Reaktionsgeschwindigkeit.

Da es sich bei der Chlorierung von KBr um eine heterogene Reaktion zwischen festem und gasförmigem Stoff handelt, kann die normale Betrachtungsweise der Reaktionskinetik, daß der Zusammenstoß aktivierter Molekeln oder Atome zu neuen Produkten führt, nicht angewandt werden.

Der Begriff der Konzentration verliert seinen Sinn, ebenfalls die Suche nach einer bestimmten Reaktionsordnung, die sich ja aus dem Einfluß der Anfangskonzentration ergibt.

Wie das Experiment zeigt, haben Anfangskonzentration und Korngröße aber großen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit.

Rein qualitativ sieht man:

- 1.) Man findet in den ersten 60-90 Sekunden einen autokatalytischen Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit.
- 2.) Die eingesetzte Menge und Korngröße beeinflussen die Zeit des autokatalytischen Anstiegs kaum.
- 3.) Die Reaktionsgeschwindigkeit ist der eingesetzten Menge proportional.
- 4.) Der Einfluß der Korngröße auf die Reaktionsgeschwindigkeit ist nur während der ersten 3 Minuten erheblich, nimmt dann rasch ab und ist ab 20 Minuten praktisch null.

3. Einfluß der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit. (s. Abb. 5,6,7,8,9)

In einer weiteren Meßreihe wird der Einfluß der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit untersucht, wobei die Korngröße (0,05 mm Ø) und Einwaage (100 mg) konstant bleiben.

Versuch Nr.8

Korngröße	0,05 mm Ø	Temperatur	200° C.	(ohne
Einwaage	100 mg	Vergrößerung	58	Feuch-
				tigkeit)

Tabelle 8

t (Min.)	mm	mg	mg/ (Min.)	t (Min.)	mm	mg	mg/ (Min.)
0,5	4	0,7	1,4	6	16	2,9	0,18
1	7	1,3	1,2	8	18	3,28	0,18
1,5	9	1,6	0,6	11	21	3,82	0,18
2	10	1,8	0,4	14	23	4,2	0,12
2,5	11	2,0	0,4	17	25	4,55	0,12
3	12	2,2	0,4	20	27	4,92	0,12
3,5	13	2,37	0,4	30	32	5,83	0,09
4	13,5	2,46	0,2	40	36	6,56	0,07
4,5	14	2,55	0,2	50	40	7,29	0,07
5	15	2,7	0,3	59	42	7,65	0,03

Versuch Nr.9

Korngröße	0,05 mm Ø	Temperatur	250°C.	(ohne
Einwaage	100 mg	Vergrößerung	58	Feuch-
				tigkeit)

Der Versuch Nr.9 entspricht dem Versuch Nr.2 der Meßreihe über den Einfluß der eingesetzten Menge auf die Reaktionsgeschwindigkeit und wird dort tabellarisch aufgeführt.

Versuch Nr. 10

Korngröße	0,05 mm Ø	Temperatur	300°C. (ohne
Einwaage	100 mg	Vergrößerung	55 Feuch- tigkeit)

Der Versuch Nr.10 entspricht dem Versuch Nr.4 der Meßreihe über den Einfluß der eingesetzten Menge auf die Reaktionsgeschwindigkeit und wird dort tabellarisch angeführt.

Versuch Nr. 11

Korngröße	0,05 mm Ø	Temperatur	345°C. (ohne
Einwaage	100 mg	Vergrößerung	57 Feuch- tigkeit)

Tabelle 11

t (Min.)	mm	mg	mg/ (Min.)	t (Min.)	mm	mg	mg/ (Min.)
0,5	11	2,0	4,0	1,5	75	13,9	12,6
1	41	7,6	11,2	2	105	19,5	11,2
2,5	117	21,7	4,2	11	163	30,2	0,5
3	124	23,0	2,6	14	169	31,4	0,4
3,5	129	23,9	1,8	17	172	31,9	0,2
4	132	24,5	1,2	20	176	32,6	0,2
4,5	137	25,3	1,8	30	182	33,7	0,1
5	139	25,8	0,8	40	184	34,1	0,03
6	145	26,9	1,1	50	186	34,5	0,03
8	154	28,6	0,8	59	188	34,9	0,03

Versuch Nr.12

Korngröße 0,05 mm Ø Temperatur 366°C. (ohne
Einwaage 100 mg Vergrößerung 56 Feuch-
tigkeit)

Tabelle 12

t (Min.)	mm	mg	mg/ (Min.)	t (Min.)	mm	mg	mg/ (Min.)
0,5	11	2,1	4,2	6	154	29,0	0,9
1	39,5	7,4	10,6	8	161	30,4	0,6
1,5	74	14,0	13,1	11	167	31,5	0,4
2	101	19,0	10,0	14	170	32,1	0,2
2,5	115	21,7	5,4	17	172	32,5	0,1
3	126	23,8	4,2	20	173	32,6	0,06
3,5	133	25,1	2,6	30	176	33,2	0,05
4	139	26,2	2,2	40	179	33,8	0,05
4,5	144	27,2	2,0	50	182	34,4	0,05
5	149	28,1	1,8	59	184	34,8	0,04

Versuch Nr.13

Korngröße 0,05 mm Ø Temperatur 419°C. (ohne
Einwaage 100 mg Vergrößerung 57 Feuch-
tigkeit)

Tabelle 13

t (Min.)	mm	mg	mg/ (Min.)	t (Min.)	mm	mg	mg/ (Min.)
0,5	14	2,6	5,2	6	163	30,2	0,9
1	46	8,5	11,8	8	167	30,5	0,1
1,5	81	15,0	13,0	11	172	31,9	0,4
2	107	19,8	9,6	14	174	32,3	0,1
2,5	124	23,0	6,4	17	176	32,7	0,1
3	137	25,4	4,8	20	178	33,0	0,1
3,5	144	26,7	2,6	30	181	33,6	0,06
4	150	27,8	2,2	40	183	33,9	0,04
4,5	155	28,8	2,0	50	185	34,3	0,04
5	158	29,3	1,0	59	186	34,5	0,02

Versuch Nr.14

Korngröße 0,05 mm ϕ Temperatur 468°C. (ohne Feuch-
 Einwaage 100 mg Vergrößerung 58 tigkeit)

Tabelle 14

t (Min.)	mm	mg	mg/ (Min.)	t (Min.)	mm	mg	mg/ (Min.)
0,5	10	1,8	3,6	6	130	23,4	0,6
1	39	7,1	10,6	8	137	24,8	0,6
1,5	72	13,1	12,0	11	141	25,7	0,3
2	99	18,0	10,2	14	146	26,6	0,3
2,5	108	19,5	3,0	17	150	27,3	0,2
3	114	20,7	2,4	20	152	27,7	0,1
3,5	118	21,5	1,8	30	158	28,8	0,1
4	122	22,2	1,4	40	163	29,7	0,09
4,5	124	22,6	0,8	50	166	30,3	0,05
5	126	22,9	0,6	59	168	30,6	0,04

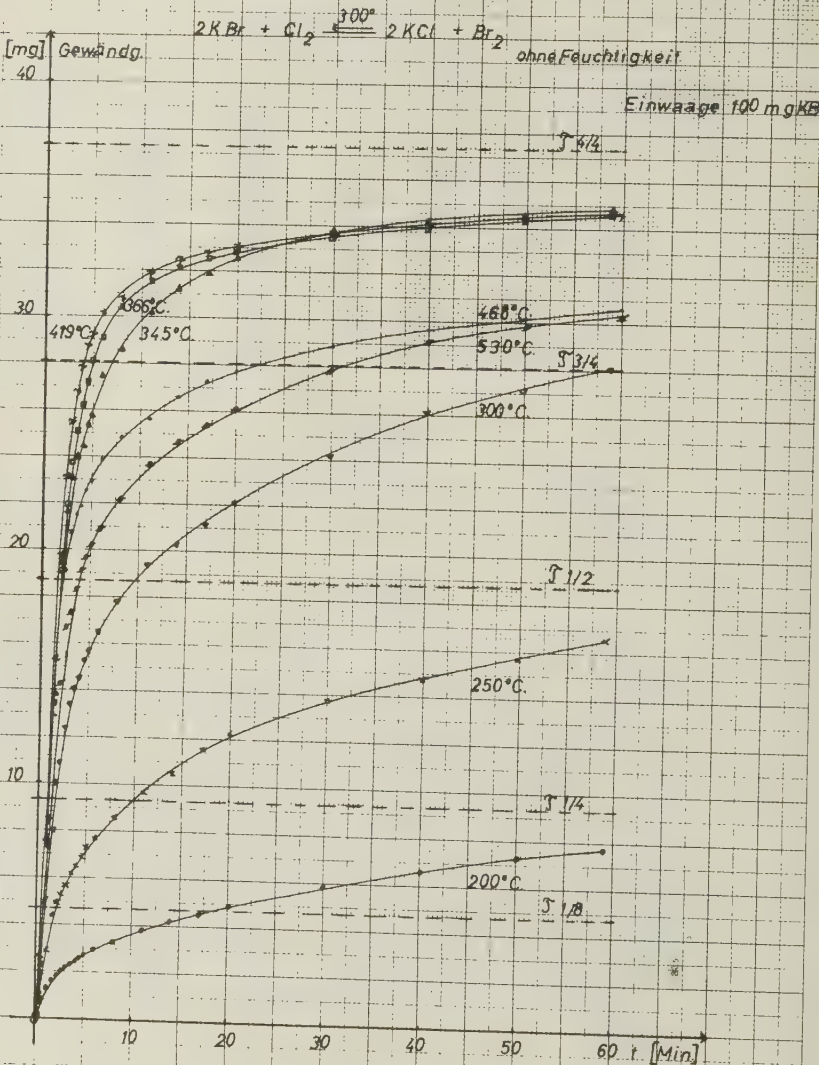
Versuch Nr.15

Korngröße 0,05 mm ϕ Temperatur 530°C. (ohne Feuch-
 Einwaage 100 mg Vergrößerung 57 tigkeit)

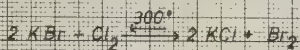
Tabelle 15

t (Min.)	mm	mg	mg/ (Min.)	t (Min.)	mm	mg	mg/ (Min.)
0,5	6	1,1	2,2	2,	77	14,3	7,8
1	27	5,0	7,8	2,5	86	16,0	3,4
1,5	56	10,4	10,8	3	95	17,3	2,6
3,5	99	18,4	2,2	14	133	24,7	0,3
4	103	19,1	1,4	17	137	25,4	0,2
4,5	106	19,7	1,2	20	141	26,2	0,2
5	109	20,3	1,2	30	150	27,8	0,17
6	113	21,0	0,7	40	157	29,1	0,13
8	120	22,3	0,6	50	160	29,7	0,06
11	128	23,7	0,5	59	163	30,2	0,06

Einfluß der Temperatur auf die Reaktion



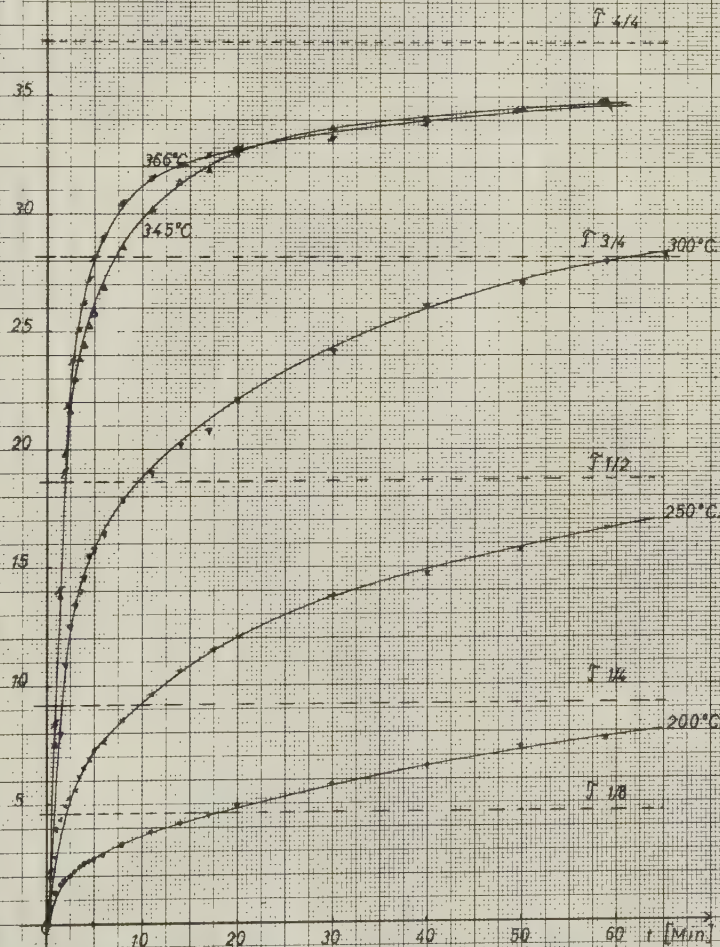
Einfluß der Temperatur auf die Reaktion



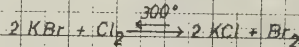
ohne Feuchtigkeit
Einw. 100 mg KBr

[mg] Gewandg.

40

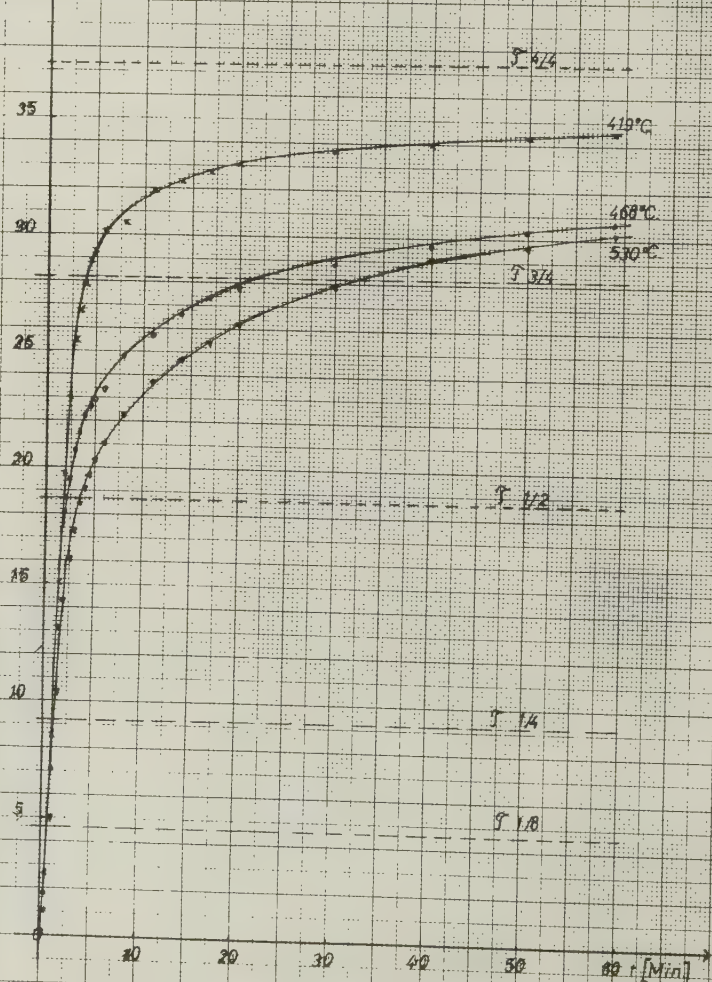


Einfluß der Temperatur auf die Reaktion



ohne Feuchtigkeit
Einw. 100 mg KBr

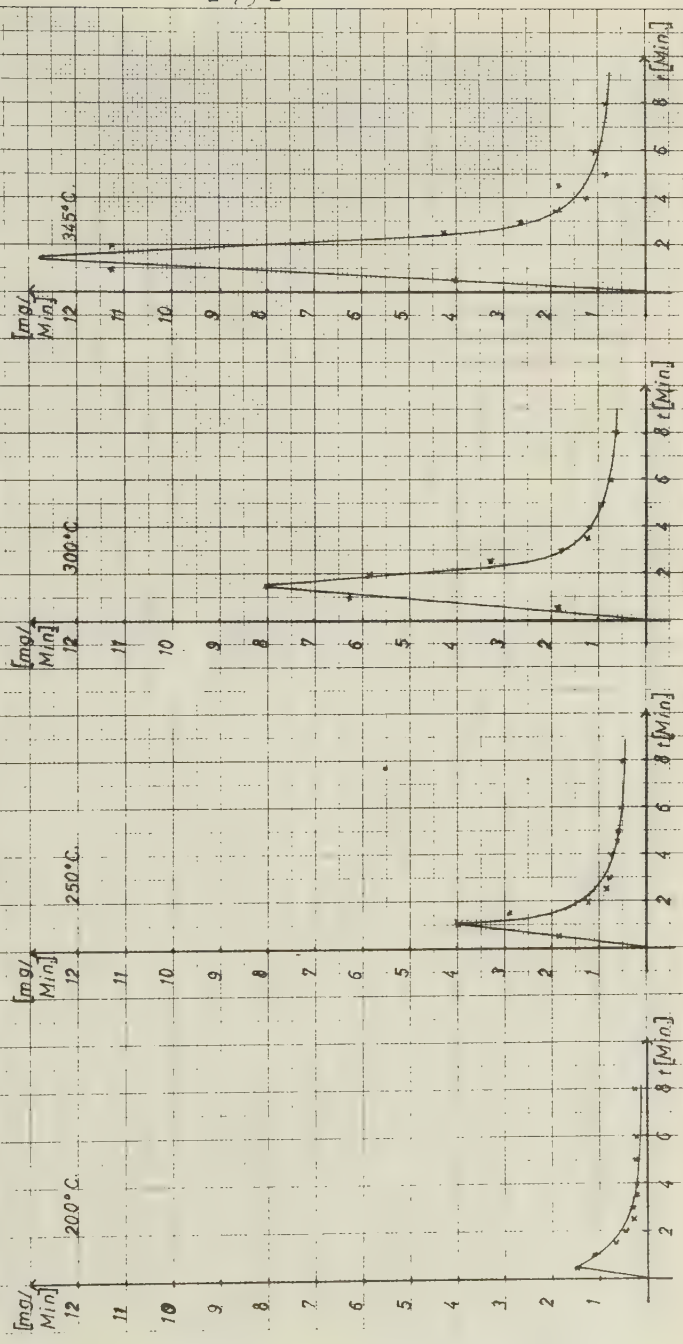
[mg] Gewändg.



Einfluß der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit

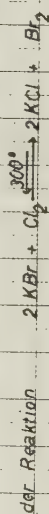
Abb. 8

der Reaktion $2\text{KBr} + \text{Cl}_2 \xrightarrow{300^\circ} 2\text{KCl} + \text{Br}_2$ ohne Feuchtigkeit $\text{Eink. } 100\text{ mg KBr}$



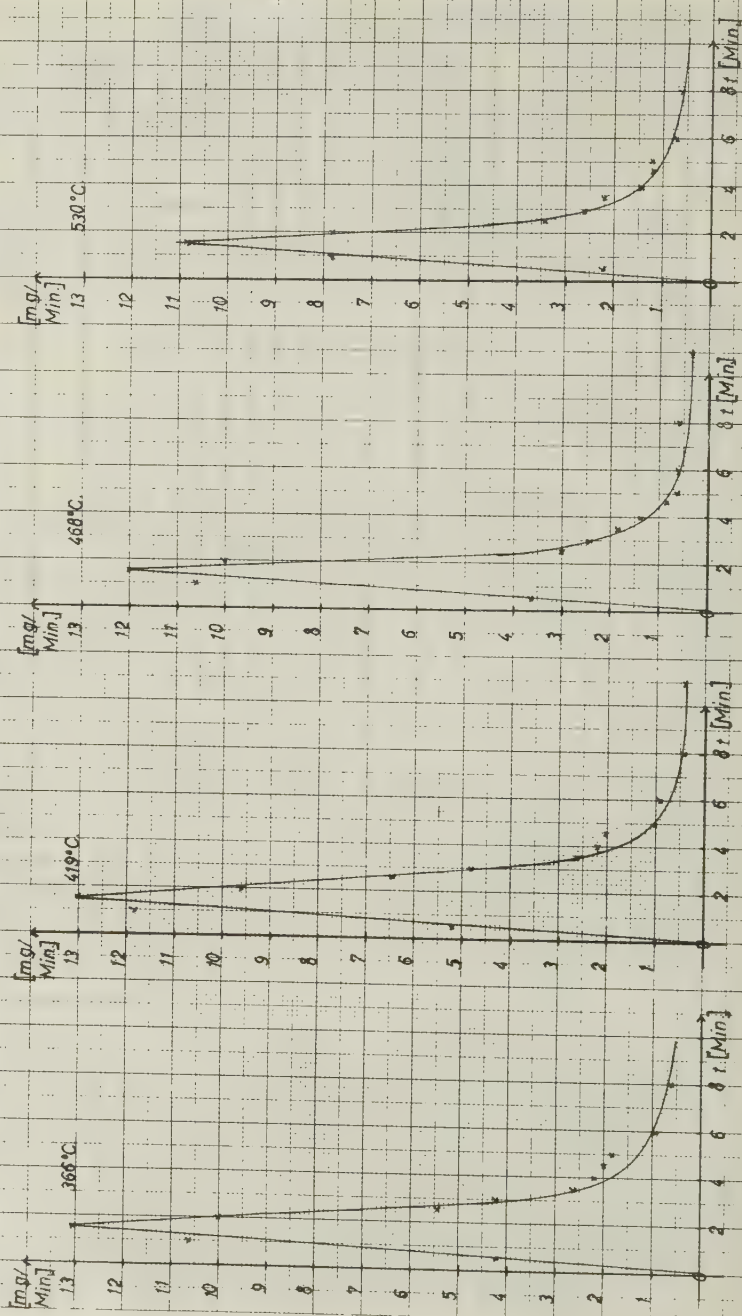
Einfluß der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit

Abb. 9



ohne Feuchtigkeit

Einw. 100 mg KBr



Die Versuche 8 bis 15 sind in den Abb. 5 bis 9 graphisch dargestellt.

Abbildung 5, 6 und 7 vermitteln eine Übersicht über den Verlauf Ausbeute (in mg)/Zeit (in Min.) für den Temperaturbereich von 200°C. bis 530°C.

In Abb. 8 und 9 ist der Verlauf der Reaktionsgeschwindigkeit gegen die Zeit für die jeweils gemessenen Temperaturen aufgetragen.

Wie aus den Versuchen Nr.8 bis 15 hervorgeht, besitzt die Reaktion



in Abhängigkeit von der Temperatur ein Geschwindigkeitsmaximum, das in dem Bereich von 366°C. bis 420°C. liegt.

Aus der Abb. 6 und 7 können die für die Bestimmung der Aktivierungsenergie notwendigen Achtel-, Viertel- und Halbwertszeiten entnommen werden.

4. Bestimmung der Aktivierungsenergie.

Die Geschwindigkeitskonstante einer chemischen Reaktion ist temperaturabhängig, von der Konzentration der beteiligten Stoffe aber unabhängig.

Für die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante k wurde von Arrhenius zunächst empirisch folgende Gleichung gefunden:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{q}{RT^2}$$

Integration der Gleichung ergibt:

$$\ln k = - \frac{q}{RT} + C; \quad \text{oder} \quad k = C \cdot e^{-\frac{q}{RT}};$$

wobei q und C Konstante sind.

Die Konstante q ist eine Energiegröße, die sogenannte Aktivierungsenergie und stellt den Schwellenwert der Energie dar, den ein Molekül besitzen muß, um an der Reaktion teilnehmen zu können. C ist der sogenannte Häufigkeitsfaktor, der angibt, wieviel der Moleküle, die den Schwellenwert der Energie überschritten haben, dann auch reagieren werden.

Gilt für die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten k einer Reaktion die oben erwähnte Arrhenius'sche Gleichung, dann erhält man bei der graphischen Darstellung, wenn $\ln k$ gegen $1/T$ aufgetragen wird, eine Gerade, deren Tangens $-\frac{q}{R}$ entspricht. Man kann also mit

Hilfe der Arrhenius-Gleichung durch Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten die Aktivierungsenergie einer chemischen Reaktion berechnen.

Im vorliegenden Fall ist eine genaue Kenntnis der Kinetik der Reaktion und somit auch von k nicht vorhanden.

An Stelle von k entnimmt man den Diagrammen (Abb. 5, 6 und 7), die das Verhältnis Ausbeute/Zeit für die verschiedenen Temperaturen darstellen, die Zeiten gleichen Umsatzes und

trägt den log davon gegen $1/T$ auf. Z.B. werden die Zeiten, die die Reaktion bei der Temperatur T_1, T_2, T_3 usw. braucht, um $1/8$ der eingesetzten Menge umzusetzen, logarithmisch gegen $1/T$ aufgetragen. Man erhält für die Zeiten $\tau_{1/8}, \tau_{1/4}, \tau_{1/2}, \tau_{3/4}$ Gerade, deren Tangens $\alpha + \frac{q}{2,3 R}$ entspricht.

Man hat somit die Möglichkeit, den Verlauf der Aktivierungsenergie über die ganze Reaktion hinweg zu studieren.

Die Werte der unten folgenden Tabelle I zur Bestimmung der Aktivierungsenergie stellen die Mittelwerte der vier, jeweils bei einer Temperatur ausgeführten Versuche dar und werden den in Abb. 6 und 7 (aber in größerem Maßstab) gezeichneten Kurven entnommen.

Tabelle I

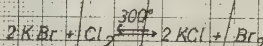
Temp. °Cels.	$1/T_{abs.}$	$\tau_{1/8}$	$\log \tau_{1/8}$	$\tau_{1/4}$	$\log \tau_{1/4}$	$\tau_{1/2}$	$\log \tau_{1/2}$	$\tau_{3/4}$	$\log \tau_{3/4}$
200°C.	0,00211	18,0	1,255	105	2,025				
250°C.	0,00191	2,2	0,343	10	1,00	100	2,00		
300°C.	0,00175	1,0	0,00	1,8	0,255	9,5	0,97	60	1,78
345°C.	0,00164	0,8	-0,098	1,2	0,08	2,0	0,26	7	0,84
366°C.	0,00156	0,8	-0,098	1,2	0,08	2,0	0,26	5,2	0,71
419°C.	0,00144	0,8	-0,098	1,2	0,08	2,0	-0,26	4,0	0,60
468°C.	0,00134	0,8	-0,098	1,2	0,08	2,2	0,38	21	1,32
530°C.	0,00125	0,85	-0,047	1,35	0,13	3,5	0,54	33	1,52

Die Werte der Tabelle I werden in Abb.10 graphisch dargestellt.

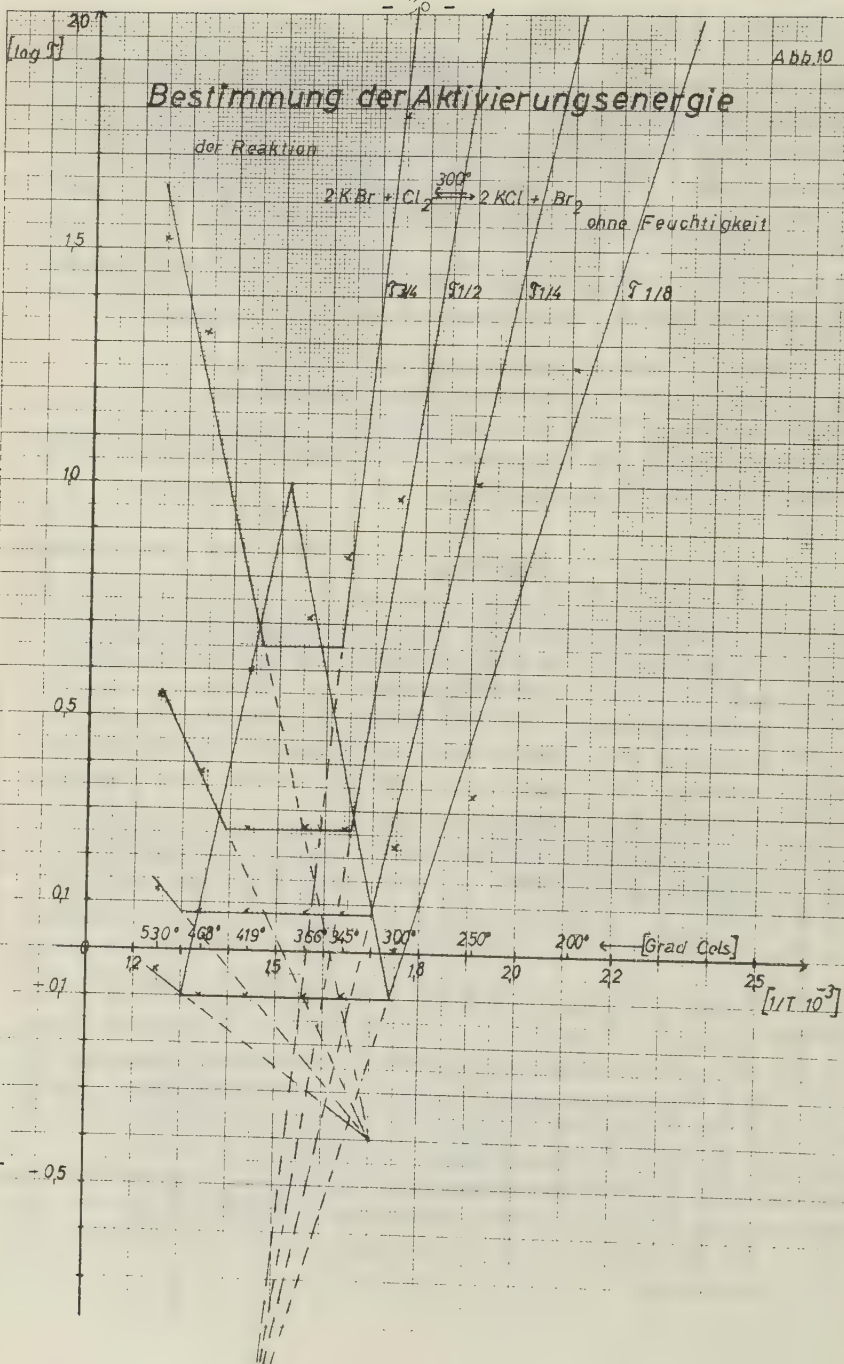
Wie aus Abb. 10 ersichtlich, haben die Geraden für $\tau_{1/8}, \tau_{1/4}, \tau_{1/2}, \tau_{3/4}$ verschiedene Neigungen. Im Temperaturbereich von 300°C. bis 345°C. gehen die Geraden, beginnend mit $\tau_{1/8}$ für ein bestimmtes Temperaturintervall in einen horizontalen Ast über (Neigung Null), um nach Durchlaufen des für jedes τ charakteristischen Temperaturgebiets bei

Bestimmung der Aktivierungsenergie

der Reaktion



ohne Feuchtigkeit



weiterer Erhöhung der Temperatur, beginnend mit $\sim 3/4$ bei 420°C . eine negative Neigung anzunehmen.

Im folgenden werden die Aktivierungsenergien berechnet, die den Steigungen der Geraden für $\sim 1/8$, $\sim 1/4$ usw. entsprechen. Zuerst für den Temperaturbereich mit positiver Steigung der Geraden, anschließend für den Bereich der negativen Steigung.

Die Berechnung der Aktivierungsenergie erfolgt nach folgendem Schema:

Es gilt die Beziehung: $\text{tg}\alpha = + \frac{q}{2,3 R}$;

Die Aktivierungsenergie $q = + 2,3 \cdot 1,98 \cdot \text{tg}\alpha$ (cal/Mol);

1.) Für $\sim 1/8$

berechnet sich für den Temperaturbereich von $200^{\circ} - 300^{\circ}\text{C}$. eine Aktivierungsenergie von

$$\underline{q = + 15,5 \text{ (Kcal/Mol).}}$$

Für den Temperaturbereich von $300^{\circ} - 500^{\circ}\text{C}$. ist

$$\underline{q = 0 \text{ (Kcal/Mol).}}$$

Für den Temperaturbereich von $500^{\circ} - 530^{\circ}\text{C}$. ist

$$\underline{q = -3,3 \text{ (Kcal/Mol).}}$$

2.) Für $\sim 1/4$

berechnet sich für den Temperaturbereich von $200^{\circ} - 320^{\circ}\text{C}$. eine Aktivierungsenergie von

$$\underline{q = + 21,5 \text{ (Kcal/Mol).}}$$

Für den Temperaturbereich von $320^{\circ} - 480^{\circ}\text{C}$. ist

$$\underline{q = 0 \text{ (Kcal/Mol).}}$$

Für den Temperaturbereich von $480^{\circ} - 530^{\circ}\text{C}$. ist

$$\underline{q = -5,7 \text{ (Kcal/Mol).}}$$

3.) Für $\eta_{4/2}$

berechnet sich für den Temperaturbereich von $250^{\circ} - 330^{\circ} \text{ C.}$ eine Aktivierungsenergie von

$$q = + 31,6 \quad (\text{Kcal/Mol}).$$

Für den Temperaturbereich von $330^{\circ} - 460^{\circ} \text{ C.}$ ist

$$q = 0 \quad (\text{Kcal/Mol}).$$

Für den Temperaturbereich von $460^{\circ} - 530^{\circ} \text{ C.}$ ist

$$q = -9,3 \quad (\text{Kcal/Mol}).$$

4.) Für $\eta_{3/4}$

berechnet sich für den Temperaturbereich von $300^{\circ} - 345^{\circ} \text{ C.}$ eine Aktivierungsenergie von

$$q = + 43,0 \quad (\text{Kcal/Mol}).$$

Für den Temperaturbereich von $345^{\circ} - 425^{\circ} \text{ C.}$ ist

$$q = 0 \quad (\text{Kcal/Mol}).$$

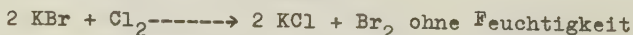
Für den Temperaturbereich von $425^{\circ} - 530^{\circ} \text{ C.}$ ist

$$q = - 20,0 \quad (\text{Kcal/Mol}).$$

Zusammenfassung der Ergebnisse der Meßreihe über die
Temperaturabhängigkeit der Reaktion und der Bestimmung
der Aktivierungsenergie.

Zur Temperaturabhängigkeit der Reaktion.

In Abb. 6 und 7 ist der Verlauf der Ausbeute (in mg) gegen die Zeit (in Min.) der Reaktion



für den Temperaturbereich von $200^{\circ} \text{ C.} - 530^{\circ} \text{ C.}$ graphisch dargestellt.

Aus den in Abb. 6 und 7 gezeichneten Kurven sieht man rein qualitativ:

1. Die Kurven von 200° C. bis 300° C. unterscheiden sich wesentlich von denen, die man für den Temperaturbereich von 345° C. bis 530° C. erhält.

2. Die Kurven bis 300°C . streben keinem gemeinsamen Endpunkt zu, sondern haben während der ersten 10 Minuten der Reaktion einen der Temperatur entsprechenden steilen Anstieg und verlaufen dann praktisch parallel.
3. Die im Bereich von 345°C . - 420°C . gemessenen Kurven vereinigen sich nach 30 Minuten Reaktionsdauer und einer Ausbeute von 90% und zeigen dann einen gemeinsamen Kurvenverlauf, wobei noch zu beachten ist, daß die für 366°C . und 420°C . gemessenen Kurven praktisch identisch sind.
4. Die bei 468°C . und 530°C . gemessenen Kurven vereinigen sich nach 50 Minuten Reaktionsdauer, aber im Gegensatz zu dem Bereich von 366°C . - 420°C . nicht bei 90%, sondern bei 80% Umsatz.

Wie aus dem Kurvenverlauf der Diagramme 6 und 7 eindeutig hervorgeht, steigt die bei gleichen Zeiten umgesetzte Menge mit der Erhöhung der Temperatur bis 345°C . stark an. Einer Temperaturerhöhung auf 420°C . steht praktisch keine nennenswerte Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit mehr gegenüber, während dann eine weitere Steigerung der Temperatur sogar eine Verminderung der Reaktionsgeschwindigkeit zur Folge hat.

Trägt man die Funktion Umsatz pro Zeiteinheit gegen die Zeit auf, wie es in Abb. 8 und 9 für den Temperaturbereich von 200°C . bis 530°C . geschehen ist, so findet man während den ersten 60-90 Sekunden der Reaktion einen steilen autokatalytischen Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit. Diese Zeit des Anstiegs ist unabhängig von der gewählten Temperatur und, wie auf Seite 11 und 15 (Abb.3 und 4) gezeigt wird, unabhängig von der Einwaage und Korngröße.

Für jede Temperatur erhält man ein charakteristisches Maximum der Reaktionsgeschwindigkeit.

In der Abb.23 sind die gemessenen maximalen Geschwindigkeiten gegen die Temperatur aufgetragen.

Wie aus Abbs. 5 bis 9 und 23 eindeutig hervorgeht, besitzt die Reaktion

$2 \text{KBr} + \text{Cl}_2 \longrightarrow 2 \text{KCl} + \text{Br}_2$ ohne Feuchtigkeit
im Temperaturbereich von 366°C . - 420°C . ein Maximum der Reaktionsgeschwindigkeit.

Zur Bestimmung der Aktivierungsenergie
der Chlorierung von KBr (ohne Feuchtigkeit)

Abb.10 zeigt den Verlauf der Aktivierungsenergie für $\tau_{1/8}$, $\tau_{1/4}$, $\tau_{1/2}$, $\tau_{3/4}$ für den Temperaturbereich von 200°C. bis 530°C..

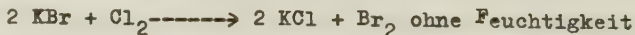
Trägt man den $\log \tau$ (wobei τ die Zeiten gleichen Umsatzes sind, z.B. $\tau_{1/8}$, $\tau_{1/4}$, usw.) gegen $1/T$ (T ist die abs. Temperatur) auf, so erhält man für $\tau_{1/8}$, $\tau_{1/4}$, $\tau_{1/2}$, $\tau_{3/4}$ Geraden mit unterschiedlicher Neigung. Die Geraden gehen im Temperaturbereich von 300°C. - 345°C. beginnend mit $\tau_{1/8}$, $\tau_{1/4}$, usw. in einen horizontalen Ast über (Neigung Null), um dann nach Durchlaufen des für jedes τ charakteristischen Temperaturgebiets, beginnend mit $\tau_{3/4}$ bei 420°C. (bis $\tau_{1/8}$ bei 495°C.) eine negative Neigung anzunehmen. Verlängert man die Geraden mit positiver Neigung, die man für $\tau_{1/8}$, $\tau_{1/4}$, usw. erhält, über die Schnittpunkte mit den dazugehörigen horizontalen Ästen hinaus, dann findet man einen gemeinsamen Schnittpunkt bei ungefähr 420°C.. Dasselbe gilt für die Geraden mit negativer Neigung, wobei hier der Schnittpunkt bei 320°C. liegt.

Wie oben bereits beschrieben, bekommt man für jedes τ zwei Geraden, eine mit positiver, die andere mit negativer Neigung. Für die Schnittpunkte dieser zwei verlängerten Geraden für $\tau_{1/8}$, $\tau_{1/4}$, usw. erhält man im Mittel den Wert von 360°C..

Verbindet man die Schnittpunkte der Geraden (sowohl mit pos., wie mit neg. Neigung) mit den dazugehörigen horizontalen Ästen untereinander, so erhält man ein Dreieck. (In Abb.10 eingezeichnet)

Die Ergebnisse aus der Temperaturabhängigkeit der Reaktion
und aus der Bestimmung der Aktivierungsenergie erlauben
folgende qualitative Aussagen:

1. Die Reaktion



besitzt im Temperaturbereich von 366°C. - 420°C. ein

Maximum der Reaktionsgeschwindigkeit. (Abb.5 - 9 und 23).

2. Als Beweis für das Maximum der Reaktionsgeschwindigkeit in dem oben bezeichneten Temperaturbereich sprechen übereinstimmend:
- a) Die Identität der bei 366°C. und bei 420°C. gemessenen Ausbeute/Zeit Kurven (s. Abb. 5,6,7).
 - b) Die Übereinstimmung der auftretenden maximalen Reaktionsgeschwindigkeiten bei 366°C. und 420°C. (s. Abb. 8,9)
 - c) Die Schnittpunkte der Geraden mit positiver und negativer Neigung, die man für $\frac{1}{8}$, $\frac{1}{4}$, usw. im Arrhenius-Diagramm erhält und im Mittel den Wert von 366°C. besitzen. (S. Abb.10)
3. Aus der Tatsache, daß die Reaktion im Bereich von 366°C. - 420°C. ein Geschwindigkeitsmaximum besitzt, kann man schließen, daß sich bereits etwas unterhalb dieser Temperatur entweder ein grundsätzlicher Wechsel im Reaktionsmechanismus einstellt, oder eine zweite Reaktion auftritt, die die bis 340°C. allein vorherrschende Reaktion hemmt.
4. Für das Auftreten einer Hemmung bestehen zwei Möglichkeiten:
- a) Das bei der Chlorierung frei werdende Brom wird vom Kaliumbromidpulver adsorbiert und erschwert die Zudiffusion des Chlors.
Gegen diesen Fall spricht aber die Erfahrung, die G.M. Schwab und Th. Skoulikidis (1) bei der Chlorierung von AgBr gemacht haben. Das adsorbierte Brom übte nur bis zum Erreichen der kritischen Temperatur eine Hemmung aus. Bei der Chlorierung des KBr tritt aber bis ungefähr 320°C. (s. Abb.10) gerade keine Hemmung auf.
 - b) Das bei der Chlorierung des KBr frei werdende Brom reagiert mit dem entstandenen KCl wieder unter Bildung von KBr.
$$2 \text{ KCl} + \text{Br}_2 \xrightarrow{320^\circ\text{C.}} 2 \text{ KBr} + \text{Cl}_2 \text{ ohne Feuchtigkeit.}$$

Die angegebene Gleichung stellt eine Rückreaktion dar.

5. Bis 300°C. d.h. solange die Gerade für $\frac{1}{8}$, den dazugehörigen horizontalen Ast nicht schneidet, verläuft die Reaktion ungehemmt.
6. In dem Temperaturgebiet, in dem die Neigung der Geraden für $\frac{1}{8}$, $\frac{1}{4}$ usw. im Arrhenius-Diagramm Null ist, also für das Gebiet, das in Abb.10 durch das eingezeichnete Dreieck gekennzeichnet ist, ist infolgedessen die Aktivierungsenergie scheinbar Null.
Die Rückreaktion ist in diesem Temperatur-Zeit-Gebiet bereits so ausgeprägt, daß die Aktivierungsenergie scheinbar Null wird.
7. Man kann sich nun vorstellen, daß die nebeneinander bestehenden Verhältnisse

Brombildung $\longleftrightarrow$ Rückreaktion
und Brombildung $\longleftrightarrow$ Abdiffusion des Broms
einen stationären Zustand bilden.

Innerhalb des im Arrhenius-Diagramm durch ein Dreieck eingerahmten Temperatur-Zeit-Gebiets würden aber die Verlängerungen der Geraden mit negativer Neigung für $\frac{1}{8}$, $\frac{1}{4}$, usw. eine stärkere Beteiligung der Rückreaktion am Reaktionsgeschehen verlangen. D.h. die Aktivierungsenergie sollte nicht nur Null, sondern negativ sein. Warum sich die Rückreaktion in diesem Temperatur-Zeit-Gebiet nicht voll entwickeln kann, liegt wahrscheinlich daran, daß die Abdiffusion des Broms im Verhältnis zur Brombildung zu schnell erfolgt.

8. Es kommt also in dem durch das eingezeichnete Dreieck (s.Abb.10) definierten Temperatur-Zeit-Gebiet nicht mehr zur Ausbildung des stationären Zustandes

Brombildung $\longleftrightarrow$ Rückreaktion
sondern nur zur Ausbildung des stationären Zustandes
Brombildung $\longleftrightarrow$ Abdiffusion.

Die Geschwindigkeit der Rückreaktion ist also noch vom Partialdruck des Broms abhängig. D.h. innerhalb dieses Temperaturbereichs muß, wenn die oben gemachten Aussagen richtig sind, dem Chlorstrom hinzugefügtes Brom eine weitere Hemmung ausüben.

9. In dem Temperaturbereich, in dem die Geraden für $S_{1/8}$, $S_{1/4}$, usw. im Arrhenius-Diagramm eine negative Neigung besitzen, ist die Rückreaktion so stark am Reaktionsgeschehen beteiligt, daß die Aktivierungsenergie (in Bezug auf die ungehemmte Hin-Reaktion) sogar negativ wird. D.h. die Brombildung erfolgt in diesem Temperaturbereich bereits so rasch, daß es zur Ausbildung des stationären Zustandes

Brombildung $\longleftrightarrow$ Rückreaktion
unter Anhäufung von Brom am Reaktionsort kommt und somit dem Chlorstrom zugesetztes Brom keine weitere Hemmung mehr ausüben darf.

Aus den bisherigen Befunden und Überlegungen ergeben sich folgende Hypothesen, die experimentell zu prüfen sind:

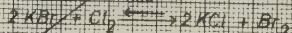
- a) Eine bei verschiedenen Zeiten und Temperaturen durchgeführte quantitative Bestimmung des adsorbierten Broms entscheidet, ob eine ab 300°C . verminderte Abdiffusion des Broms die Zudiffusion des Chlors erschwert und somit ein Geschwindigkeitsmaximum vorgetäuscht wird. (S. Seite 35, 4a)
- b) Die Bromierung von Kaliumchlorid in Abhängigkeit von der Temperatur kann den experimentellen Nachweis und die Aktivierungsenergie der hypothetischen Rückreaktion liefern. (S. Seite 35, 4b)
- c) Dem Chlorstrom zugesetztes Brom soll den Beweis für die aus dem Aktivierungsenergieschema (s. Abb. 10) hervorgehende Forderung erbringen, daß Brom nur innerhalb des Temperatur-Zeit-Gebiets eine Hemmung ausüben darf, das dem eingezeichneten Dreieck entspricht. (S. Seite 36, 37, Nr. 7 - 9)

5. Bestimmung der Bromadsorption bei verschiedenen Temperaturen.

Ziel ist die Bestimmung des an der Substanz anhaftenden Broms bei verschiedenen Zeitintervallen und Temperaturen, wobei als Zeitintervalle 10 und 60 Minuten gewählt werden. Die verschiedenen Temperaturen entsprechen denen der Meßreihe der Temperaturabhängigkeit der Reaktion.

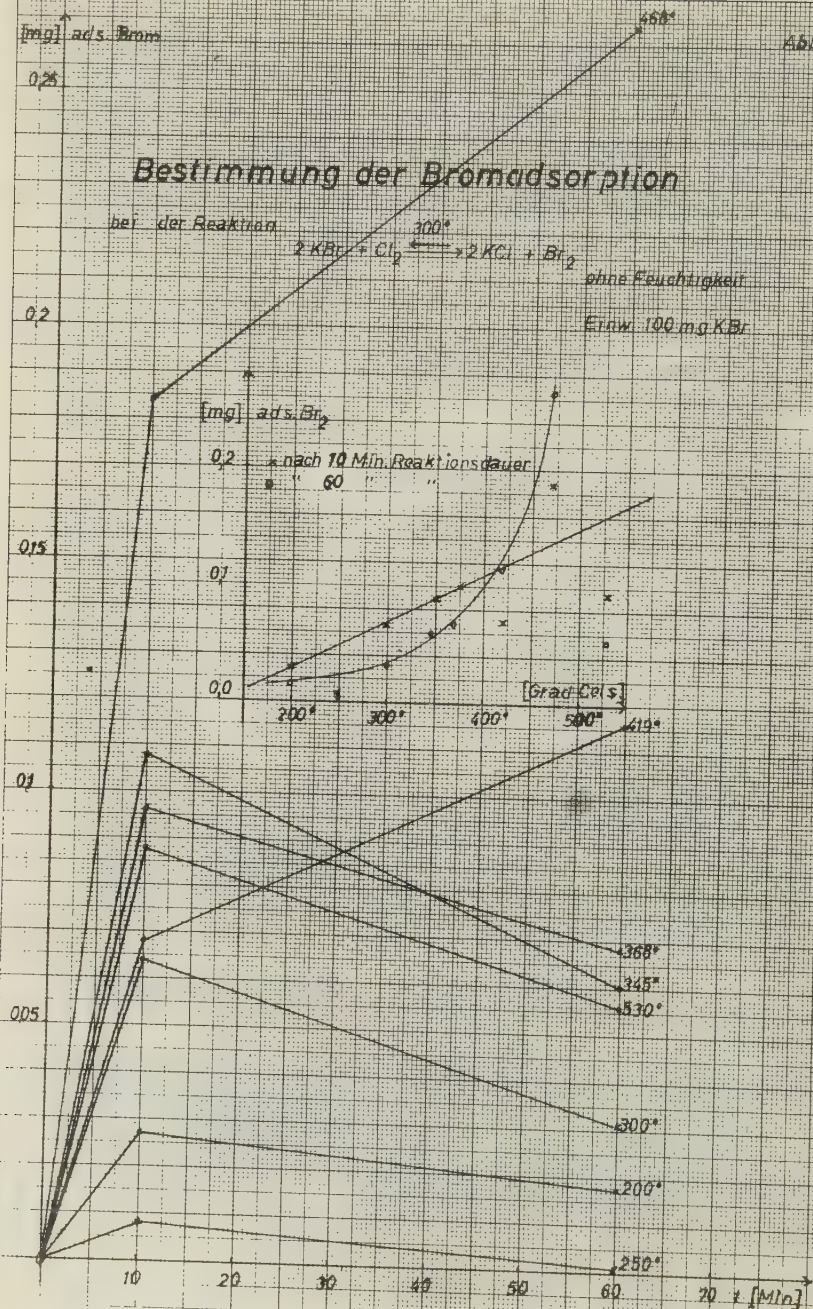
Bestimmung der Bromadsorption

bei der Reaktion



ohne Feuchtigkeit

Einv. 100 mg KBr





Es wird folgendermaßen verfahren:

Der Versuch wird nach 10 Minuten unterbrochen, die Quarzspiralwaage herausgenommen, das Reaktionsgefäß sofort in ein Becherglas mit Kaliumjodidlösung gegeben und nach Zusatz von Stärkelösung mit einer 1/100 n Natriumthiosulfatlösung titriert. Die verwendete Lösung ist genau 1/100 n, und die Bürette hat 1/100 Teilung. Bei einem zweiten Versuch wird die Waage erst nach 60 Minuten Reaktionsdauer herausgenommen und der Inhalt des Reaktionsgefäßes titriert. Die erhaltenen Werte sind in der untenstehenden Tabelle II angeführt und in der Abb.11 graphisch aufgetragen.

Tabelle II

Temp.	200°		250°		300°	
Zeit Min.	10	60	10	60	10	60
cm ³	0,03 0,04	0,03 0,04	0,01 0,01	0,0 0,0	0,08 0,08	0,04 0,04
mg	0,024 0,032	0,024 0,032	0,008 0,008	0,0 0,0	0,064 0,064	0,032 0,032
Temp.	345°		366°		419°	
Zeit Min.	10	60	10	60	10	60
cm ³	0,135 0,135	0,08 0,07	0,12 0,12	0,085 0,085	0,09 0,08	0,13 0,16
mg	0,108 0,108	0,064 0,056	0,096 0,096	0,068 0,068	0,072 0,064	0,104 0,128
Temp.	468°		530°			
Zeit Min.	10	60	10	60		
cm ³	0,03 0,23	0,33 0,34	0,09 0,11	0,065 0,07		
mg	0,184 0,184	0,263 0,27	0,072 0,088	0,052 0,056		

Die Bromadsorption nimmt von 250° bis 366° Cels. bis zu einer Reaktionsdauer von 10 Min. zu und wird dann nach einer Reaktionsdauer von 60 Minuten wesentlich geringer. Von 418° - 470° Cels. steigt sie bis 10 Minuten stark an und erhöht sich bis 60 Minuten ungefähr auf das Doppelte. Es fällt also vermehrte Adsorption und Erniedrigung der Reaktionsgeschwindigkeit mit Erhöhung der Temperatur zusammen. Erst bei 530° Cels. nimmt die Bromadsorption wieder bis zu einer Reaktionsdauer von 10 Min. zu und dann bis zu 60 Min. wieder ab.

Abb. 11 zeigt die allgemein steigende Tendenz der Br_2 -Adsorption mit der Temperatur. Das kommt daher, daß die Hin-Reaktion zunimmt, die Abdiffusion aber nicht. (Erst oberhalb 468°C. , wo die Rückreaktion rasch wird, nimmt die Bromadsorption wieder ab.)

Die Zunahme an Brom kann bewirken:

- a) eine Blockierung des restlichen Kaliumbromids
- b) eine Rückreaktion.

Deshalb wird im folgenden die Rückreaktion gemessen.

6. Bestimmung der Rückreaktion.

Die Erklärung des bei der Reaktion

$2 \text{KBr} + \text{Cl}_2 \rightarrow 2 \text{KCl} + \text{Br}_2$ ohne Feuchtigkeit zwischen 366°C. und 419°C. auftretenden Geschwindigkeitsmaximums fordert ab ungf. 320°C. die Umkehrbarkeit der Reaktion. (S. Abb.5-10, Seite 36, 4b) In der folgenden Versuchsreihe wird geprüft, ob und ab welcher Temperatur die Bromierung des Kaliumchlorids möglich ist. Ferner wird durch die Untersuchung der Temperaturabhängigkeit die Aktivierungsenergie der Rückreaktion

$2 \text{KCl} + \text{Br}_2 \rightarrow 2 \text{KBr} + \text{Cl}_2$ ohne Feuchtigkeit bestimmt. Bei der Messung der Rückreaktion werden die zwei Waschflaschen vor dem Strömungsmesser mit p.A.Brom beschickt und als Trägergas feingereinigter Stickstoff verwendet. Der Partialdruck des Broms beträgt bei 20°C. 173 mm (5). Die Einwaage betrug bei allen Versuchen dieser Meßreihe 100 mg KCl.

Einfluß der Temperatur auf die Reaktion

Gewandg.

1 mg/l. KBr

2 KCl + 8₂ 30° 2 KBr + O₂ trocken

Erm. 100 mg KCl

22

20

18

16

14

12

10

8

6

4

2

0

50°

46°

42°

38°

34°

30°

25°

80 x [Min.]

70

60

50

40

30

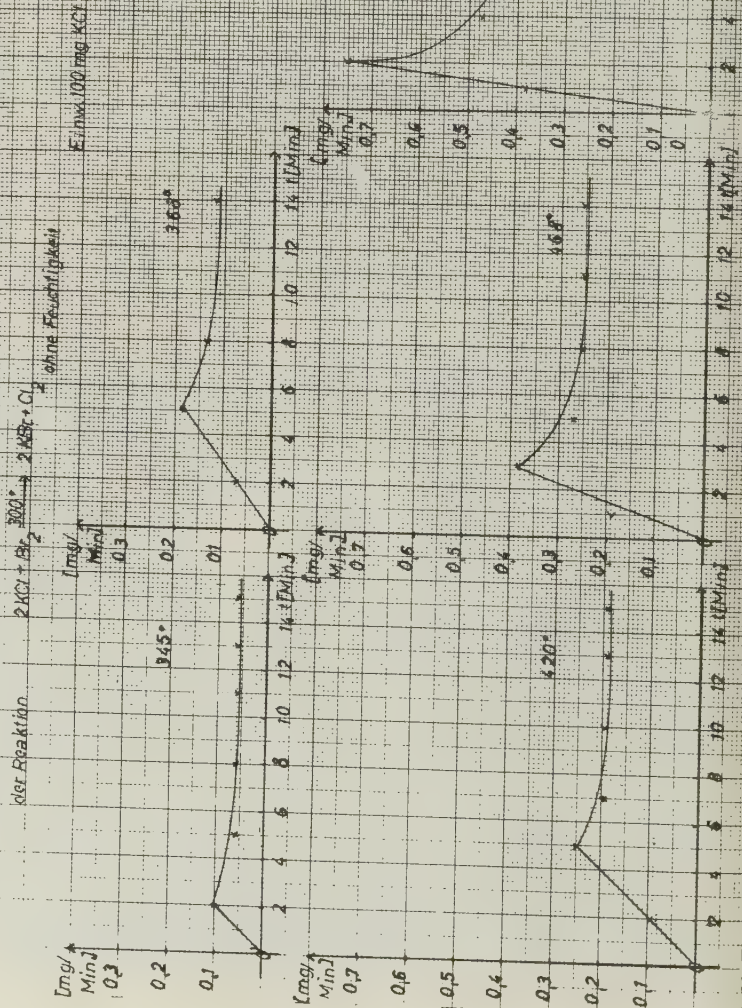
20

10

5

Einfluß der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit

Abb. 13



Versuch Nr. 16

Rückreaktion

Korngröße 0,05 mm ϕ Temperatur 250°C. ohne Feuch-
 Einwaage 100 mg KCl Vergrößerung 57 tigkeit

Tabelle 16

Zeit Min.	mm	mg	mg/ Min.	Zeit/ Min.	mm	mg	mg/ Min.
20	1	0,19	0,009	60	3,0	0,56	0,009
30	1,5	0,28	0,009				

Versuch Nr. 17

Rückreaktion

Korngröße 0,05 mm ϕ Temperatur 300°C. ohne Feuch-
 Einwaage 100 mg KCl Vergrößerung 56 tigkeit

Tabelle 17

Zeit. Min.	mm	mg	mg/ Min.	Zeit/ Min.	mm	mg	mg/ Min.
10	1	0,19	0,019	50	5,5	1,0	0,015
20	2	0,38	0,019	60	7	1,3	0,03
30	3	0,57	0,019	70	8,5	1,6	0,03
40	4,5	0,85	0,028	80	9	1,7	0,01

Versuch Nr. 18

Rückreaktion

Korngröße 0,05 mm ϕ Temperatur 345°C. ohne Feuch-
 Einwaage 100 mg KCl Vergrößerung 56 tigkeit

Tabelle 18

Zeit Min.	mm	mg	mg/ Min.	Zeit/ Min.	mm	mg	mg/ Min.
2	1	0,19	0,09	40	13	2,45	0,04
5	2	0,38	0,06	50	16	3,0	0,05
8	3	0,57	0,06	60	18	3,4	0,06
11	4	0,76	0,06	70	21	3,9	0,05
15	6	1,13	0,07	80	23	4,3	0,04
20	8	1,51	0,07	90	25	4,7	0,04
30	11	2,07	0,06				

Versuch Nr.19

Rückreaktion

Korngröße 0,05 mm ϕ Temperatur 366°C. ohne Feuch-
 Einwaage 100 mg KCl Vergrößerung 56 tigkeit

Tabelle 19

Zeit Min.	mm	mg	mg/ Min.	Zeit Min.	mm	mg	mg/ Min.
2	1	0,19	0,09	30	20	3,78	0,11
5	4	0,7	0,17	35	23	4,35	0,11
8	6	1,14	0,14	40	26	4,91	0,11
14	10	1,89	0,12	50	32	6,05	0,11
18	13	2,46	0,14	60	37	6,98	0,09
20	14	2,64	0,09	70	43	8,12	0,11
25	17	3,21	0,11				

Versuch Nr.20

Rückreaktion

Korngröße 0,05 mm Ø Temperatur 419°C. ohne Feuchtigkeit
 Einwaage 100 mg KCl Vergrößerung 55

Tabelle 20

Zeit Min.	mm	mg	mg/ Min.	Zeit Min.	mm	mg	mg/ Min.
2	1	0,19	0,09	40	34	6,5	0,15
5	5	0,96	0,25	45	37	7,1	0,18
7	7	1,34	0,19	50	40	7,7	0,12
10	10	1,92	0,19	60	46	8,8	0,11
13	13	2,5	0,19	66	50	9,6	0,14
15	15	2,88	0,19	70	51	9,8	0,05
20	20	3,84	0,19	75	54	10,3	0,1
27	23	4,44	0,12	80	56	10,8	0,1
30	26	5,0	0,12	90	60	11,7	0,1
35	30	5,75	0,15	103	63	12,1	0,03

Versuch Nr.21

Rückreaktion

Korngröße 0,05 mm Ø Temperatur 468°C. ohne Feuchtigkeit
 Einwaage 100 mg KCl Vergrößerung 56

Tabelle 21

Zeit Min.	mm	mg	mg/ Min.	Zeit Min.	mm	mg	mg/ Min.
1	1	0,19	0,19	20	29	5,5	0,25
3	5	0,94	0,38	30	42	7,95	0,25
5	8	1,5	0,28	40	51	9,6	0,17
8	12	2,27	0,25	50	60	11,33	0,17
11	16	3,02	0,25	60	68	12,8	0,15
14	21	3,98	0,30	70	75	14,16	0,14
17	25	4,74	0,25				

	<u>Versuch Nr.22</u>		Rückreaktion
Korngröße	0,05 mm Ø	Temperatur	530°C. ohne Feuch-
Einwaage	100 mg KCl	Vergrößerung	56 tigkeit

Tabelle 22

Zeit Min.	mm	mg	mg/ Min.	Zeit Min.	mm	mg	mg/ Min.
1	1	0,19	0,19	30	50	9,44	0,19
2	5	0,95	0,76	35	55	10,4	0,19
4	10	1,89	0,47	40	61	11,5	0,22
5	12	2,26	0,47	50	70	13,2	0,17
8	18	3,4	0,38	60	76	14,3	0,11
11	24	4,5	0,37	70	83	15,7	0,14
14	29	5,5	0,33	80	90	17,0	0,13
17	34	6,43	0,31	90	96	18,1	0,11
20	39	7,4	0,32				
25	45	8,5	0,33				

Die Versuche Nr.16 - 22 sind in den Abb.12 und 13 graphisch dargestellt.

Abb.12 vermittelt eine Übersicht über den Verlauf Ausbeute (mg)/Zeit (Min.) für den Temperaturbereich von 250°C. - 530°C..

In Abb.13 ist der Verlauf der Reaktionsgeschwindigkeit gegen die Zeit für die jeweils gemessenen Temperaturen aufgetragen.

Aus Abb.12 können die für die Bestimmung der Aktivierungsenergie notwendigen Sechzehntel - A-achtel- und Viertelwertzeiten entnommen werden.

Die experimentelle Untersuchung der Rückreaktion

$2 \text{ KCl} + \text{Br}_2 \longrightarrow 2 \text{ KBr} + \text{Cl}_2$ ohne Feuchtigkeit zeigt, daß diese bereits ab 250°C. nachweisbar, aber erst ab 345°C. gut meßbar wird. Wie bedeutungsvoll die Rückreaktion bei hohen Temperaturen wird, kann man leicht aus Abb.12 entnehmen. Bei 530°C. erreicht die Rückreaktion bereits nach 60 Minuten Reaktionsdauer einen Umsatz von 25%.

Der Nachweis der Rückreaktion in Abhängigkeit von der Temperatur liefert den experimentellen Beweis für die Erklärung des bei der Chlorierung von KBr zwischen 366°C. und 419°C. auftretenden Geschwindigkeitsmaximums durch die Rückreaktion (12).

7. Bestimmung der Aktivierungsenergie der Rückreaktion (ohne Feuchtigkeit).

Eine genaue Kenntnis der Kinetik der Rückreaktion und somit auch von k ist nicht vorhanden. An Stelle von k entnimmt man dem Diagramm (s. Abb. 12), in welchem die Ausbeute gegen die Zeit für die verschiedenen Temperaturen aufgetragen ist, die Zeiten gleichen Umsatzes und trägt den $\log$ davon gegen $1/T$ auf. Man erhält so für $54/16$, $52/16$, $53/16$, $54/16$ usw. Gerade deren Tangens $+ \frac{q}{2,3 R}$ entspricht.

Man hat somit die Möglichkeit, den Verlauf der Aktivierungsenergie über die ganze Reaktion hinweg zu studieren. Die in der Tabelle III zur Bestimmung der Aktivierungsenergie angeführten Werte werden der Abb. 12 entnommen.

Tabelle III

Temp. Cels.	4/Tabs.	4/16	$\log 4/16$	25/16	$\log 25/16$	39/16	$\log 39/16$	49/16	$\log 49/16$
345	0,00169	64,3	1,8082						
368	0,00156	28,6	1,4563	63,8	1,8482				
419	0,00144	19,3	1,2855	48,6	1,6866	85,0	1,9294		
468	0,00134	13,3	1,1238	27,3	1,4361	49,0	1,6902	75,0	1,8750
530	0,00125	8,5	0,9294	20,3	1,3075	38,0	1,5797	60,0	1,7781

Die Werte der Tabelle III werden in Abb. 14 graphisch dargestellt. Wie aus Abb. 14 ersichtlich, haben die Geraden für $54/16$, $52/16$, $39/16$, $49/16$ immer die gleiche Neigung, so daß sich die Aktivierungsenergie von $54/16$ bis $49/16$ nicht ändert.

Die Berechnung der Aktivierungsenergie erfolgt nach folgendem Schema:

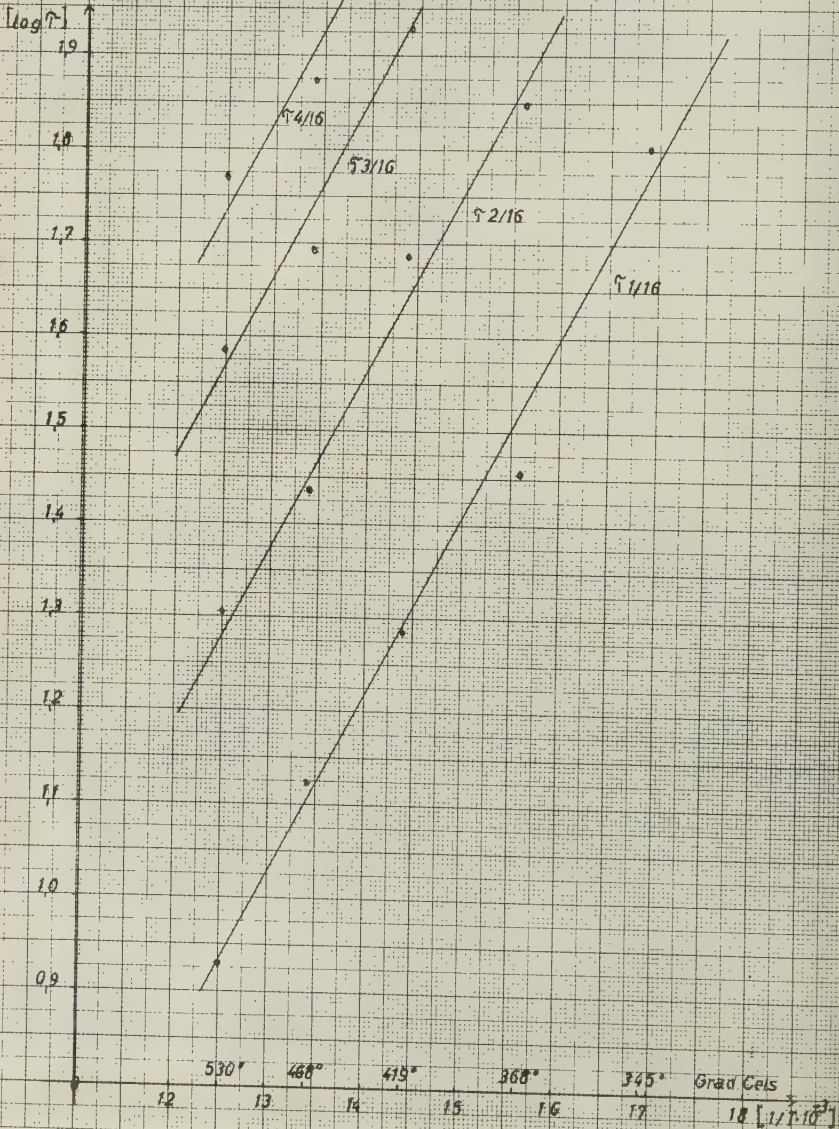
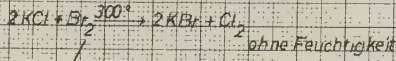
Es gilt die Beziehung: $\text{tg} \alpha = + \frac{q}{2,3 R}$;

Die Aktivierungsenergie $q = + 2,3 \cdot 1,98 \cdot \text{tg} \alpha$ (cal/Mol) .

(12) H. Noller u. H. Wolff "Zeitschrift für Phys. Chemie Neue Folge" 13, 3/4 1957

Bestimmung der Aktivierungsenergie der Reaktion

Abb. 14



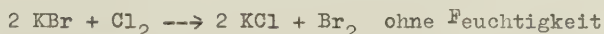
Für $5\frac{1}{16}$ bis $5\frac{4}{16}$

berechnet sich für den Temperaturbereich von 345°C. - 530°C. eine Aktivierungsenergie von

Rückreaktion $q = 8,63 \text{ (Kcal/Mol).}$
(ohne Feuchtigkeit)

8. Bestimmung der Bromhemmung.

Die Diskussion über die Temperaturabhängigkeit der Reaktion



führte zu dem Ergebnis, daß dem Chlorstrom zugefügtes Brom nur innerhalb des, durch das Dreieck im Aktivierungsenergieschema (s. Abb. 10) gekennzeichneten Temperatur-Zeit-Gebiets eine Hemmung ausüben darf. (S. Seite 36, 37, 7., 8., 9.)

In der nun folgenden Versuchsreihe wird diese Hypothese für den Temperaturbereich von 250°C. - 530°C. experimentell geprüft. Die bisher benützte Apparatur wird durch zwei nach dem Strömungsmesser eingeschaltete, mit Brom beschickte Waschflaschen ergänzt. Die Temperatur der Waschflaschen betrug im Durchschnitt 20°C. , der Partialdruck des Broms also 173 mm. (5)

Versuch Nr. 23

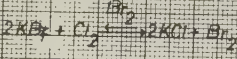
Korngröße 0,05 mm ϕ Temperatur 250°C. ohne Feuchtigkeit
Einwaage 100 mg Vergrößerung 56

Tabelle 23

Zeit Min.	mm	mg	mg/ Min.	Zeit Min.	mm	mg	mg/ Min.
0,5	5	0,9	1,8	6	41	7,7	0,5
1	16	3,0	4,2	8	46	8,7	0,5
1,5	23	4,3	2,6	11	52	9,8	0,36
2	27	5,1	1,6	14	56	10,6	0,26
2,5	29	5,5	0,8	17	59	11,1	0,16
3	31	5,8	0,6	20	63	11,8	0,26
3,5	33	6,2	0,8	30	73	13,8	0,2
4	35	6,6	0,8	40	79	14,9	0,11
4,5	37	7,0	0,8	50	84	15,8	0,09
5	39	7,2	0,4	60	88	16,6	0,08

KCl
Gewand [mg]
25

Bestimmung der Bromhemmung bei der Reaktion



ohne Feuchtigkeit

Einw. 100 mg KBr

$\Delta \nabla \times$ mit Br_2
 $\alpha \nabla \nabla \phi$ ohne Br_2

Abb. 15

$\tau_{1/2}$

15

10

$\tau_{1/4}$

5

$\tau_{1/8}$

$\tau_{1/16}$

1

0.5

1

1.5

2

2.5

3

t [Min]

419°

245°

419°

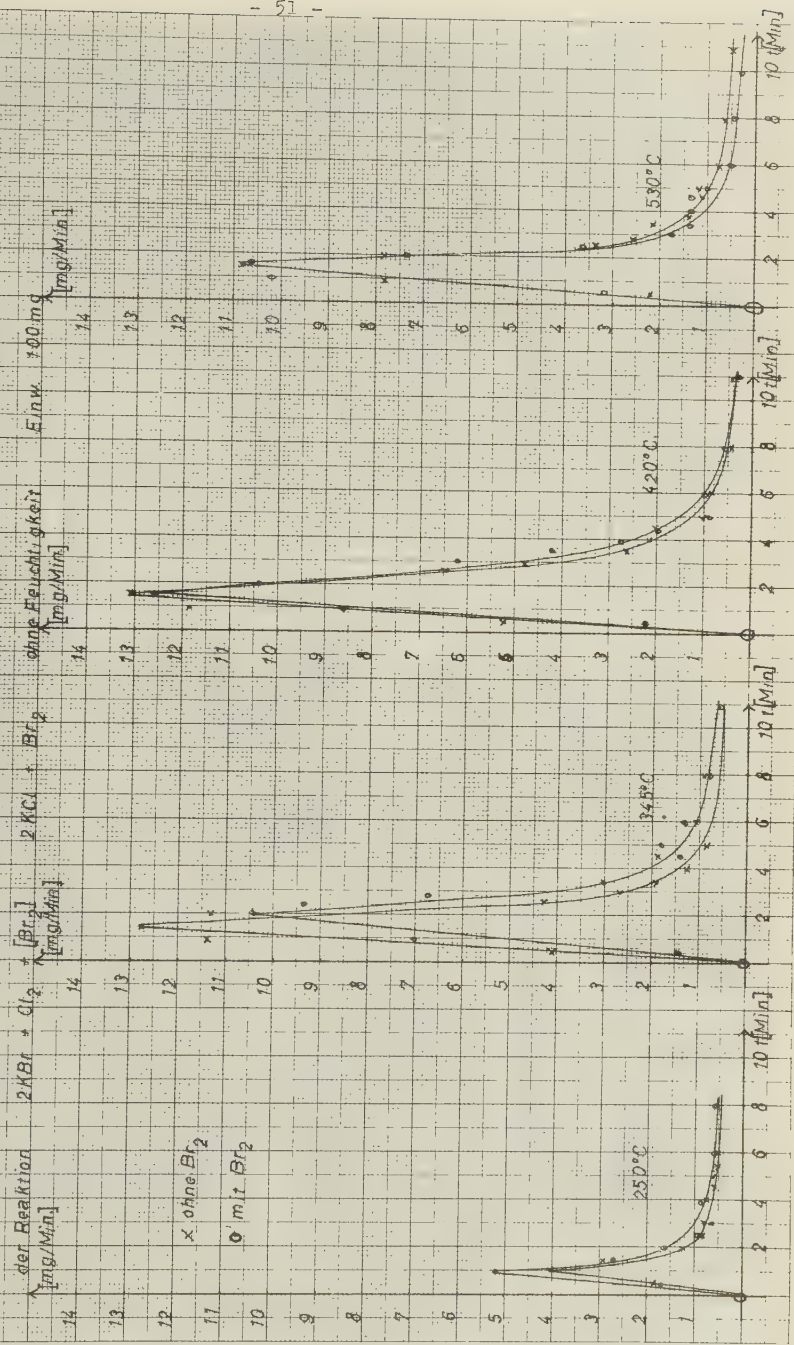
500°

345°

250°

Einfluß der Bromhemmung auf die Reaktionsgeschwindigkeit

Abb. 16



Versuch Nr. 24

Korngröße 0,05 mm Ø Temperatur 345°C. ohne Feuchtigkeit
 Einwaage 100 mg Vergrößerung 58

Tabelle 24

Zeit Min.	mm	mg	mg/ Min.	Zeit Min.	mm	mg	mg/ Min.
0,5	4	0,7	1,4	6	152	27,7	1,3
1	23	4,2	7,0	8	161	29,3	0,8
1,5	48	8,7	9,0	11	170	31,0	0,5
2	76	13,9	10,4	14	176	32,1	0,4
2,5	102	18,6	9,4	17	180	32,8	0,2
3	121	22,0	6,8	20	184	33,5	0,2
3,5	129	23,5	3,0	30	186	33,9	0,04
4	136	24,8	2,6	40	188	34,3	0,04
4,5	140	25,5	1,4	50	190	34,6	0,03
5	145	26,4	1,8	60	191	34,8	0,02

Versuch Nr. 25

Korngröße 0,05 mm Ø Temperatur 419°C. ohne Feuchtigkeit
 Einwaage 100 mg Vergrößerung 57

Tabelle 25

Zeit Min.	mm	mg	mg/ Min.	Zeit Min.	mm	mg	mg/ Min.
0,5	6	1,1	2,2	6	168	31,2	1,0
1	29	5,4	8,6	8	174	32,3	0,5
1,5	63	11,7	12,6	11	177	32,8	0,18
2	90	16,9	10,4	14	178	33,0	0,06
2,5	119	22,1	10,2	17	179	33,2	0,06
3	136	25,2	6,2	20	180	33,4	0,06
3,5	147	27,3	4,2	30	181	33,6	0,06
4	155	28,7	2,8	40	182	33,8	0,06
4,5	160	29,7	2,0	50	183	34,0	0,06
5	163	30,2	1,0	60	184	34,2	0,06

Versuch Nr.26

Korngröße 0,05 mm Ø Temperatur 530°C. ohne Leucht-
Einwaage 100 mg Vergrößerung 59 tigkeit

Tabelle 26

Zeit Min.	mm	mg	mg/ Min.	Zeit Min.	mm	mg	mg/ Min.
0,5	9	1,6	3,2	6	119	21,3	0,5
1	37	6,6	10,0	8	124	22,2	0,4
1,5	66	11,9	10,6	11	133	23,8	0,3
2	87	15,6	7,4	14	138	24,7	0,3
2,5	97	17,4	3,6	17	143	25,6	0,3
3	102	18,3	1,8	20	146	26,2	0,2
3,5	106	19,0	1,4	30	154	27,6	0,15
4	110	19,7	1,4	40	160	28,7	0,11
4,5	113	20,3	1,2	50	164	29,4	0,07
5	116	20,8	1,0	60	166	29,8	0,04

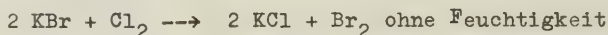
Die Versuche Nr.23 bis 26 sind in den Abb.15 und 16 graphisch dargestellt. Abb.15 vermittelt eine Übersicht über den Verlauf Ausbeute (in mg)/Zeit (Min.) für den Temperaturbereich von 200°C. - 530°C. bei Anwesenheit von zusätzlichem Brom. In Abb.16 ist die Reaktionsgeschwindigkeit gegen die Zeit für die jeweils entsprechenden Temperaturen aufgetragen.

Aus den Versuchen zur Bestimmung der Bromhemmung sieht man rein qualitativ:

1. Bei 250°C. hemmt dem Chlorstrom zugesetztes Brom nicht.
2. Bei 345°C. übt zugesetztes Brom 3,5 Minuten lang eine starke Hemmung aus. Die auf Grund der Temperaturabhängigkeit der Reaktion entwickelte Theorie (s.Seite 36, 37, 7., 8., 9.), daß dem Chlorstrom weiter hinzugefügtes Brom nur innerhalb des, durch das Dreieck im Aktivierungsenergieschema (s.Abb.10) gekennzeichneten Temperatur-Zeit-Gebietes eine Hemmung ausüben darf, verlangt bei 345°C. eine Hemmungsdauer von 3,0 Minuten.

Die Hemmung ist bei 345°C. so stark, daß die Zeit des autokatalytischen Anstiegs um 30 Sek. verlängert und die maximale Reaktionsgeschwindigkeit verringert wird.

3. Nach der Theorie müßte bei 419°C. dem Chlorstrom zugesetztes Brom 4,2 Minuten lang eine Hemmung ausüben. Das Experiment ergibt eine Hemmung von 3,2 Minuten.
4. Bei 530°C. hemmt in Übereinstimmung mit der Theorie zugesetztes Brom nicht, weil bei dieser Temperatur schon infolge der raschen Hinreaktion soviel Brom am Reaktionsort stationär anwesend ist, daß das zugefügte Brom die Rückreaktion nicht mehr merklich erhöht.
5. Die Ergebnisse der Versuchsreihe zur Bestimmung der Bromhemmung bestätigen die auf Grund der Temperaturabhängigkeit der Reaktion



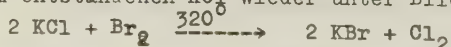
aufgestellte Theorie. Eine Bromhemmung erfolgt tatsächlich nur innerhalb des, durch das Dreieck im Aktivierungsenergieschema gekennzeichneten Temperatur-Zeit-Gebiets.

Zusammenfassung der Ergebnisse aller Messungen, die zur Erklärung des bei der Chlorierung von festem KBr auftretenden Geschwindigkeitsmaximums unternommen wurden.

Aus der Tatsache, daß die Reaktion im Bereich von 366°C. - 419°C. ein Geschwindigkeitsmaximum besitzt, kann man schließen, daß sich bereits etwas unterhalb dieser Temperatur entweder ein grundsätzlicher Wechsel im Reaktionsmechanismus einstellt, oder eine zweite Reaktion auftritt, die die bis 340°C. allein vorherrschende Reaktion hemmt.

Für das Auftreten einer Hemmung bestehen zwei Möglichkeiten:

- a) Das bei der Chlorierung frei werdende Brom wird vom KBr-Pulver adsorbiert und erschwert die Zudiffusion des Chlors. Die quantitative Bestimmung des adsorbierten Broms nach 10, wie nach 60 Minuten Reaktionsdauer für den gesamten untersuchten Temperaturbereich läßt die Möglichkeit offen.
- b) Das bei der Chlorierung von KBr frei werdende Brom reagiert mit dem entstandenen KCl wieder unter Bildung von KBr.



Die quantitative Untersuchung der Bromierung von KCl zeigt, daß diese zwar ab 250°C. prinzipiell nachweisbar ist, aber

erst ab ungf. 345°C . mit genügend großer Geschwindigkeit verläuft, um sich bei der Chlorierung von KBr auswirken zu können. Der experimentelle Befund ist in voller Übereinstimmung mit dem zwischen 366°C . und 419°C . auftretenden Geschwindigkeitsmaximum.

- c) Im Aktivierungsenergieschema für die Chlorierung von KBr (s. Abb.10) wird durch das eingezeichnete Dreieck ein Temperatur-Zeit-Gebiet besonders gekennzeichnet, in dem die Aktivierungsenergie scheinbar Null wird.

Rechts des Dreiecks stellt sich ein stationärer Zustand zwischen Brombildung und Bromabdiffusion mit sehr geringer stationärer Bromkonzentration ein. Ein Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit ist noch nicht vorhanden, auch keine Bromhemmung, weil die Rückreaktion noch zu langsam ist.

Innerhalb des Dreiecks liegt der stationäre Zustand ganz ähnlich, aber jetzt (seit 320°C .) macht sich die Rückreaktion durch eine Verminderung der Aktivierungsenergie auf Null sowie durch Bromhemmung bemerkbar.

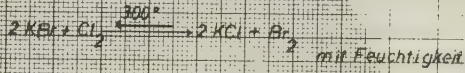
Links des Dreiecks stellt sich der stationäre Zustand zwischen Hinreaktion und Rückreaktion ein, da die temperaturunabhängige Abdiffusion nun keine Rolle mehr spielt. Die stationäre Bromkonzentration ist in diesem Gebiet hoch, und die Reaktion so rasch, daß der Temperaturkoeffizient negativ wird. Bromhemmung ist nicht vorhanden, weil die zugeführten Brommengen gegenüber den stationären keine Rolle spielen.

9. Der Einfluß des Wasserdampfes auf die Chlorierung von festem Kaliumchlorid. (S. Abb. 17 - 21)

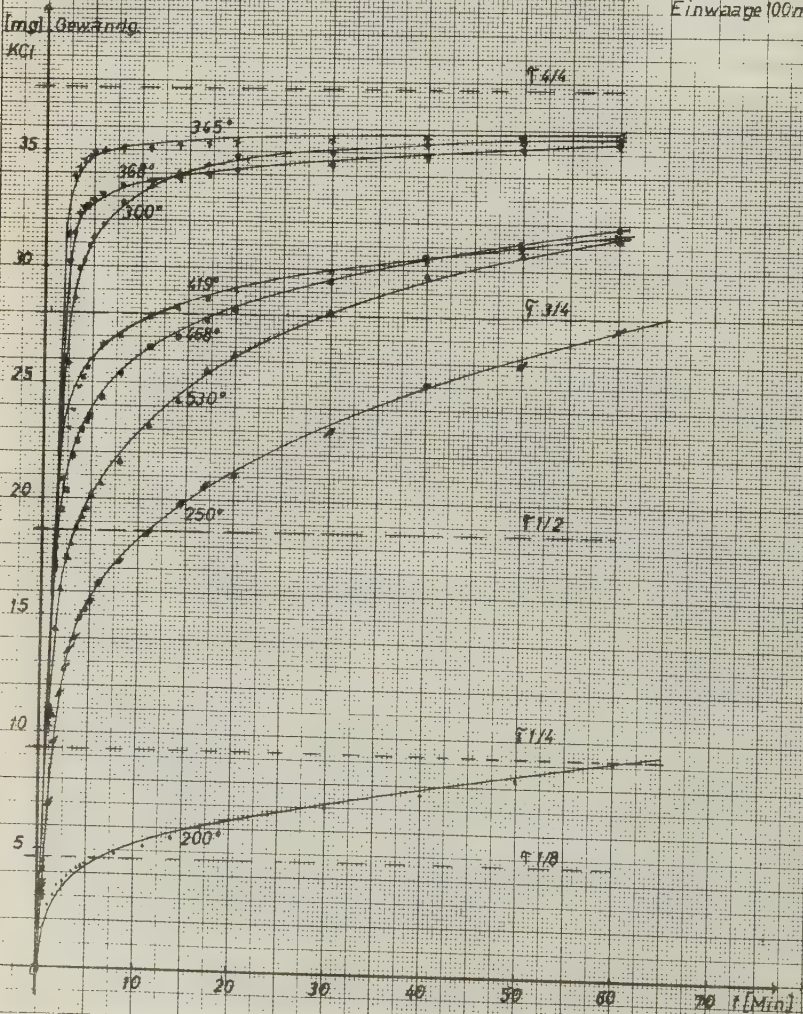
In der folgenden Meßreihe wird der Einfluß des Wasserdampfes auf die Reaktion

$2 \text{KBr}_f + \text{Cl}_2 \rightarrow 2 \text{KCl} + \text{Br}_2$ (mit Feuchtigkeit) untersucht. Die apparative Anordnung, wie sie in Abb.1 schematisch dargestellt ist, bleibt erhalten. Die zwei Waschflaschen vor dem Strömungsmesser werden mit Wasser beschickt, damit sich der Chlorstrom mit Wasserdampf beladen kann. Der Strömungsmesser wird mit Hostafilonöl gefüllt, die Nullzeit wieder auf 60 Sekunden eingestellt. Die Temperatur der Waschflaschen beträgt im Durchschnitt 20°C . Der Wasserdampfpartialdruck 17,5 mm.

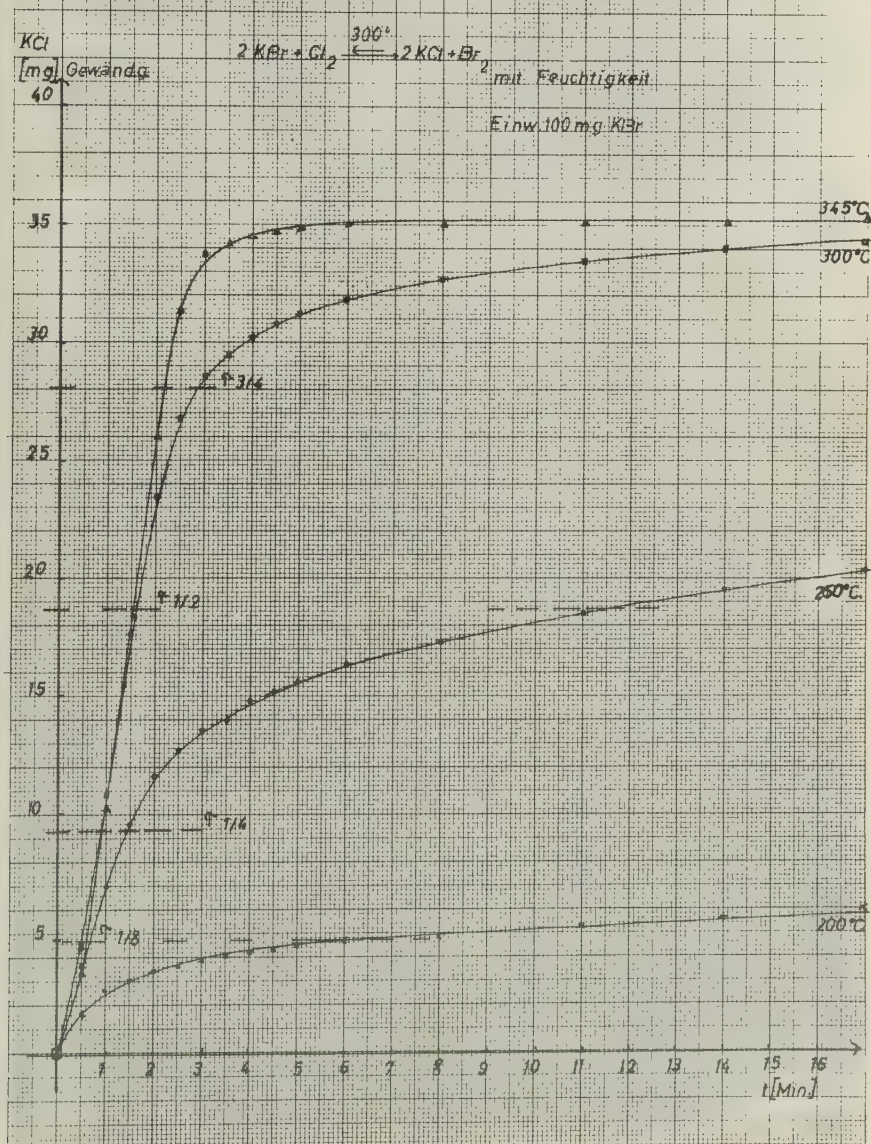
Einfluß der Temperatur auf die Reaktion



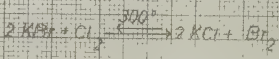
Einwaage 100 mg KBr



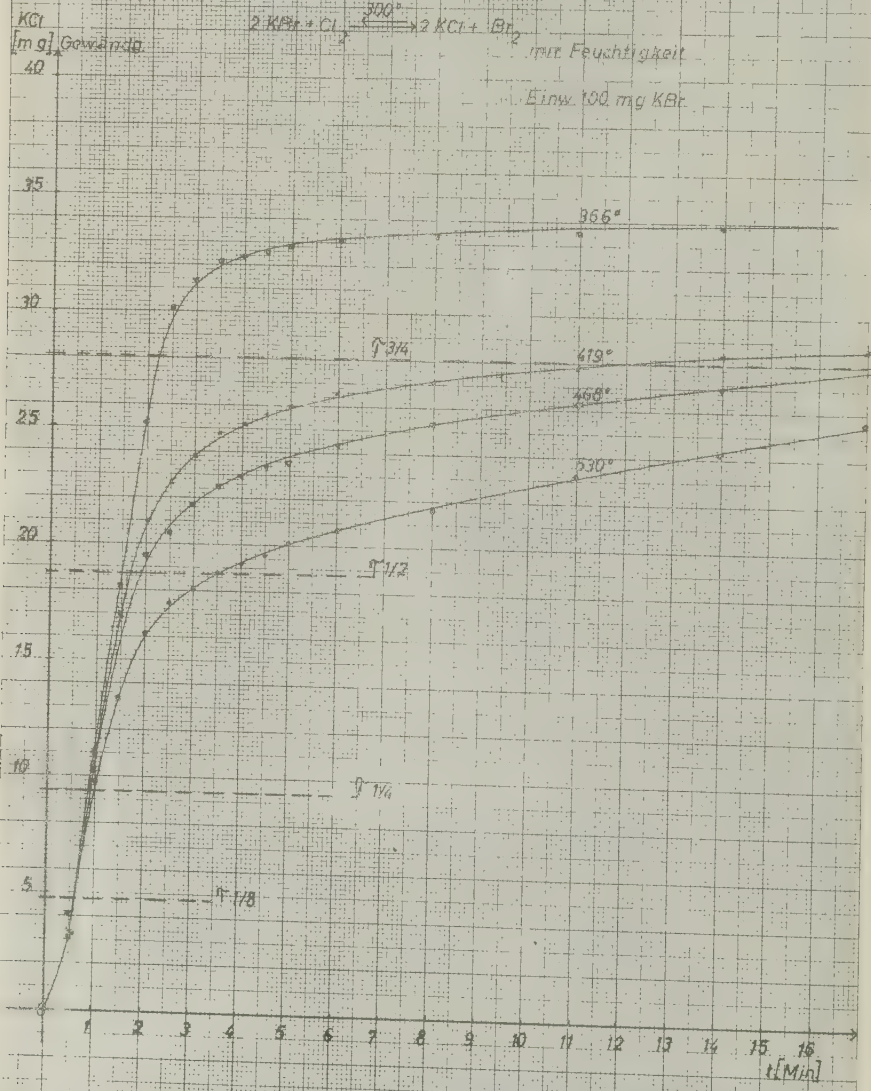
Einfluß der Temperatur auf die Reaktion



Einfluß der Temperatur auf die Reaktion



mit Feuchtigkeit
Einw. 100 mg KBr

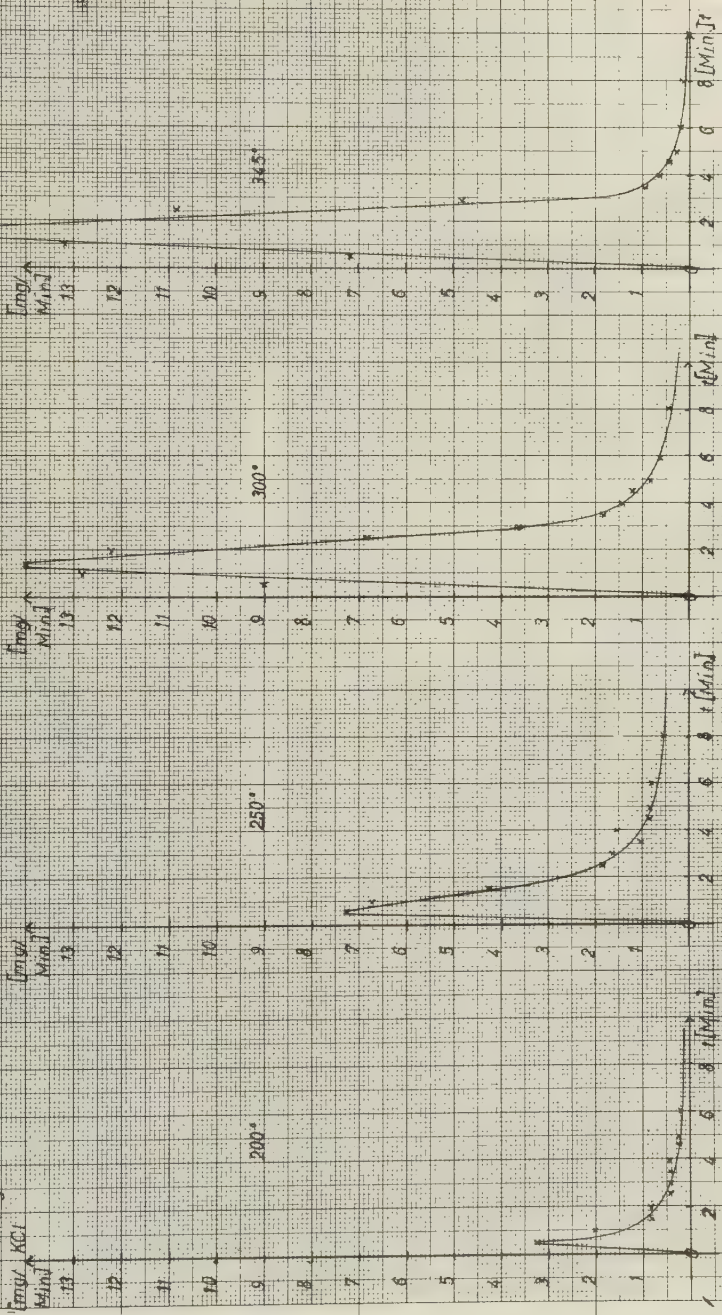


Einfluß der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit

Abb. 20

Verf. Reaktion $2\text{KBr} + \text{O}_2 \xrightarrow{300^\circ} 2\text{KCl} + \text{Br}_2$ mit Feuchtigkeit. Einw. 100 mg KBr

Gewänderung
[mg/Min.]

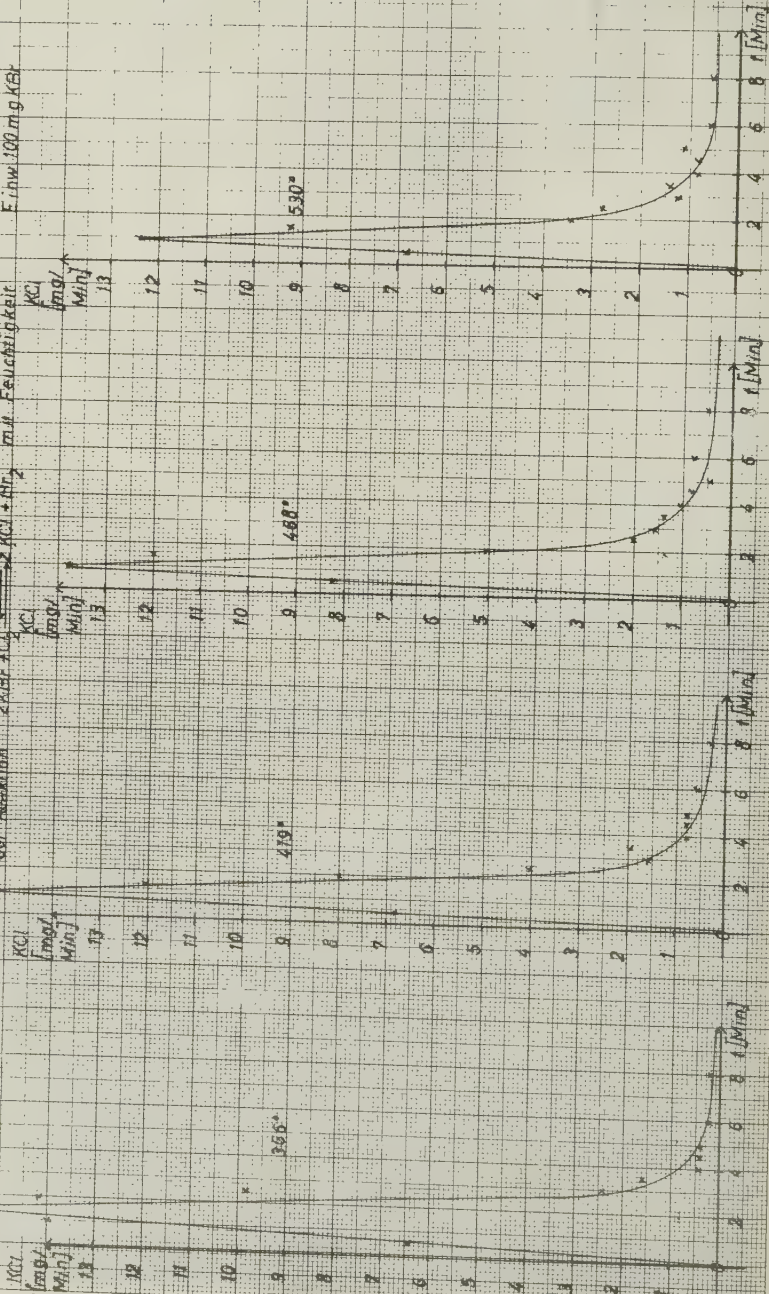


Einfluß der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit

Abb 21

Einh. 100 mg KBr

über Reaktion $2\text{KBr} + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{KCl} + \text{Br}_2$ mit Feuchtigkeit



Versuch Nr.27

Korngröße 0,05 mm Ø Temperatur 200°C. mit Feuchtigkeit
Einwaage 100 mg KBr Vergrößerung 53

Tabelle 27

Zeit Min.	mm	mg	mg/ Min.	Zeit Min.	mm	mg	mg/ Min.
0,5	8	1,6	3,2	6	23	4,6	0,2
1	13	2,6	2,0	8	24	4,8	0,1
1,5	15	3,0	0,8	11	26	5,2	0,13
2	17	3,4	0,8	14	28	5,6	0,13
2,5	18	3,6	0,4	17	30	6,0	0,13
3	19	3,8	0,4	20	32	6,4	0,13
3,5	20	4,0	0,4	30	35	7,0	0,06
4	21	4,2	0,4	40	38	7,6	0,06
4,5	21,5	4,3	0,2	50	41	8,2	0,06
5	22	4,4	0,2	60	46	9,2	0,04

Versuch Nr.28

Korngröße 0,05 mm Ø Temperatur 250°C. mit Feuchtigkeit
Einwaage 100 mg KBr Vergrößerung 54

Tabelle 28

Zeit Min.	mm	mg	mg/ Min.	Zeit Min.	mm	mg	mg/ Min.
0,5	16	3,6	7,2	6	84	16,4	0,8
1	36	7,0	6,8	8	89	17,3	0,5
1,5	49	9,6	4,2	11	95	18,5	0,4
2	58	11,6	4,0	14	100	19,5	0,33
2,5	65	12,7	1,8	17	104	20,3	0,27
3	69	13,5	1,6	20	108	21,0	0,26
3,5	72	14,0	1,0	30	118	23,0	0,2
4	76	14,8	1,6	40	128	25,0	0,2
4,5	78	15,2	0,8	50	133	26,0	0,1
5	80	15,6	0,8	60	139	27,3	0,1

Versuch Nr.29

Korngröße 0,05 mm Ø Temperatur 300°C. mit Feuchtigkeit
Einwaage 100 mg KBr Vergrößerung 56

Tabelle 29

Zeit Min.	mm	mg	mg/ Min.	Zeit Min.	mm	mg	mg/ Min.
0,5	24	4,5	9	6	168	31,8	0,6
1	58	10,9	12,8	8	173	32,7	0,4
1,5	94	17,8	14,0	11	177	33,4	0,2
2	124	23,4	12,2	14	180	34,0	0,2
2,5	142	26,8	6,8	17	182	34,4	0,13
3	151	28,6	3,6	20	184	34,8	0,13
3,5	156	29,5	1,8	30	185	35,0	0,02
4	160	30,2	1,4	40	187	35,4	0,04
4,5	163	30,8	1,2	50	188	35,6	0,02
5	165	31,2	0,8	60	189	35,8	0,02

Versuch Nr.30

Korngröße 0,05 mm Ø Temperatur 345°C. mit Feuchtigkeit
Einwaage 100 mg KBr Vergrößerung 53

Tabelle 30

Zeit Min.	mm	mg	mg/ Min.	Zeit Min.	mm	mg	mg/ Min.
0,5	18	3,6	7,2	6	174,5	34,9	0,1
1	51	10,2	13,2	8	175	35,0	0,05
1,5	92	18,4	16,4	11	175,5	35,1	0,03
2	130	26,0	15,2	14	176	35,2	0,03
2,5	157	31,4	10,8	17	176,5	35,3	0,03
3	169	33,8	4,8	20	177	35,4	0,03
3,5	171	34,2	0,8	30	177,5	35,5	0,01
4	173	34,5	0,6	40	178	35,6	0,01
4,5	173,5	34,7	0,4	50	179	35,7	0,01
5	174	34,8	0,2	60			

Versuch Nr.31

Korngröße 0,05 mm Ø Temperatur 366°C. mit Feuchtigkeit
Einwaage 100 mg KBr Vergrößerung 53

Tabelle 31

Zeit Min.	mm	mg	mg/ Min.	Zeit Min.	mm	mg	mg/ Min.
0,5	16	3,2	6,4	6	165	33,0	0,2
1	51	10,2	14,0	8	167	33,4	0,2
1,5	91	18,2	16,0	11	168	33,6	0,07
2	127	25,3	14,2	14	169	33,8	0,07
2,5	151	30,2	9,8	17	170	34,0	0,07
3	157	31,4	2,4	20	171	34,2	0,07
3,5	161	32,2	1,6	30	172	34,4	0,02
4	162	32,4	0,4	40	174	34,8	0,04
4,5	163	32,6	0,4	50	176	35,2	0,04
5	164	32,8	0,4	60	177	35,4	0,02

Versuch Nr.32

Korngröße 0,05 mm Ø Temperatur 419°C. mit Feuchtigkeit
Einwaage 100 mg KBr Vergrößerung 53

Tabelle 32

Zeit Min.	mm	mg	mg/ Min.	Zeit Min.	mm	mg	mg/ Min.
0,5	17	3,4	6,8	6	133	26,6	0,6
1	55	11	15,2	8	135	27,0	0,2
1,5	85	17	12,0	11	139	27,8	0,2
2	105	21	8,0	14	141	28,2	0,13
2,5	115	23	4,0	17	143	28,6	0,13
3	119	23,8	1,6	20	145	29,0	0,13
3,5	124	24,8	2	30	149	29,8	0,02
4	126	25,2	0,8	40	152	30,2	0,02
4,5	128	25,6	0,8	50	154	30,8	0,06
5	130	26,0	0,8	60	156	31,2	0,04

Versuch Nr.33

Korngröße 0,05 mm ϕ Temperatur 468°C. mit Feuchtigkeit
 Einwaage 100 mg KBr Vergrößerung 56

Tabelle 33

Zeit Min.	mm	mg	mg/ Min.	Zeit Min.	mm	mg	mg/ Min.
0,5	22	4,1	8,2	6	129	24,4	0,8
1	58	11,0	13,8	8	134	25,4	0,5
1,5	90	17,0	12,0	11	139	26,3	0,3
2	103	19,5	5,0	14	143	27,0	0,2
2,5	108	20,5	2,0	17	147	27,8	0,2
3	115	21,8	1,6	20	149	28,2	0,1
3,5	119	22,5	1,4	30	156	29,5	0,1
4	122	23,0	1,0	40	162	30,6	0,1
4,5	124	23,4	0,8	50	165	31,2	0,06
5	125	23,6	0,4	60	168	31,8	0,06

Versuch Nr.34

Korngröße 0,05 mm ϕ Temperatur 530°C. mit Feuchtigkeit
 Einwaage 100 mg KBr Vergrößerung 55

Zeit Min.	mm	mg	mg/ Min.	Zeit Min.	mm	mg	mg/ Min.
0,5	18	3,46	6,8	6	108	20,7	0,5
1	51	9,8	12,4	8	113	21,7	0,5
1,5	75	14,4	9,2	11	121	23,2	0,5
2	84	16,1	3,4	14	126	24,2	0,3
2,5	90	17,5	2,8	17	133	25,6	0,4
3	94	18,1	1,2	20	137	26,3	0,4
3,5	98	18,8	1,4	30	148	28,2	0,2
4	100	19,2	0,8	40	155	29,8	0,16
4,5	102	19,6	0,8	50	160	30,8	0,1
5	105	20,2	1,2	60	164	31,4	0,06

Die Versuche Nr.27 bis Nr.34 sind in den Abb.17 bis 21 graphisch dargestellt.

Abbildung 17, 18 und 19 vermittelt eine Übersicht über den Verlauf Ausbeute (in mg)/Zeit (in Min.) für den Temperaturbereich von 200°C. bis 530°C.

In Abb. 20 und 21 ist der Verlauf der Reaktionsgeschwindigkeit gegen die Zeit für die jeweils gemessenen Temperaturen aufgetragen.

In Abb.23 sind die bei den verschiedenen Temperaturen auftretenden maximalen Geschwindigkeiten (siehe Abb. 20 u.21) gegen die Temperatur aufgetragen.

Wie aus den Versuchen Nr.27 bis Nr.34 hervorgeht, besitzt die Reaktion



bei Anwesenheit von Wasserdampf in Abhängigkeit von der Temperatur ein Geschwindigkeitsmaximum, das bei ungf.345°C. liegt.

Aus den Abb.17 bis 19 können die für die Bestimmung der Aktivierungsenergie notwendigen Achtel - Viertel- und Halbwertszeiten entnommen werden.

10. Bestimmung der Aktivierungsenergie der Reaktion



bei Anwesenheit von Wasserdampf.

Eine genaue Kenntnis der Kinetik der Reaktion und somit von k ist nicht vorhanden. An Stelle von k entnimmt man den Diagrammen (Abb.17 bis 19), die das Verhältnis Ausbeute/Zeit für die verschiedenen gemessenen Temperaturen darstellen, die Zeiten gleichen Umsatzes und trägt den log davon gegen 1/T auf. Man erhält für die Zeiten $\tau_{1/8}$, $\tau_{1/4}$, $\tau_{1/2}$, $\tau_{3/4}$ Gerade, deren Tangens $+\frac{E}{2,303R}$ entspricht.

Die Werte der unten folgenden Tabelle IV zur Bestimmung der Aktivierungsenergie werden den, in den Abb.17, 18 bis 19 dargestellten Kurven entnommen.

Bestimmung der Aktivierungsenergie

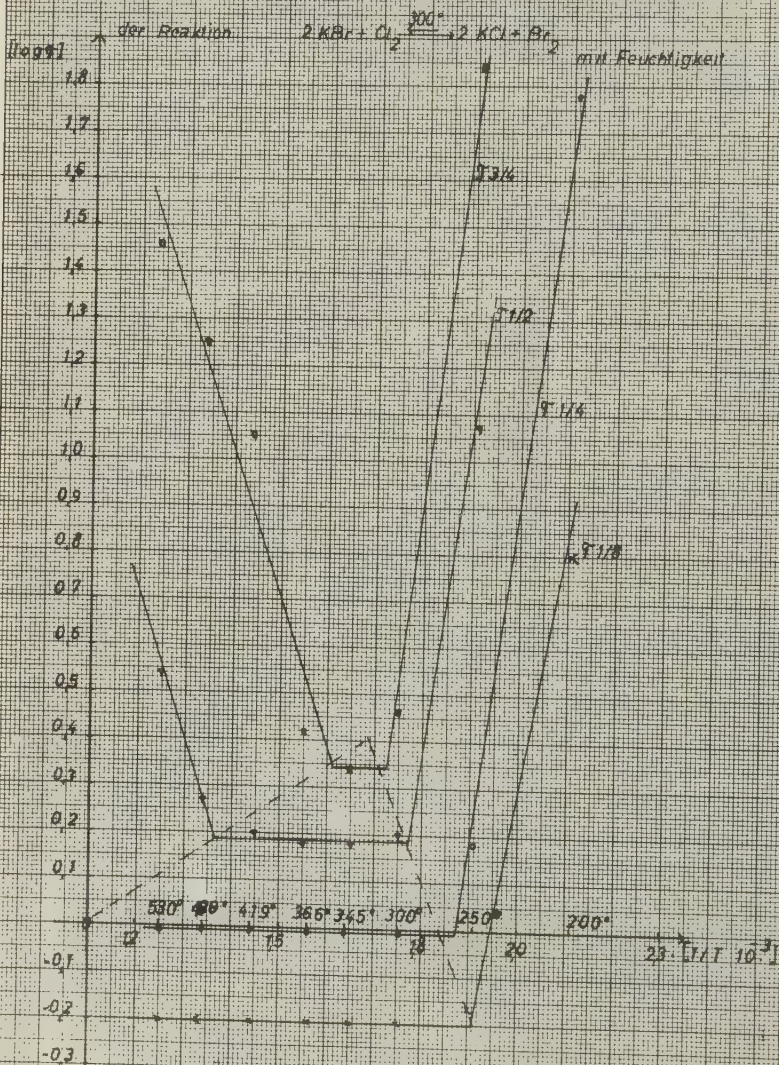


Tabelle zur Bestimmung der Aktivierungsenergie für die Chlorierung von KBr mit H_2O gesättigtem Cl_2 bei $\sim 20^\circ C$.

Tabelle IV

Temp. Cels.	1/Tabs.	$\bar{T}/8$	$\log \bar{T}/8$	$\bar{T}/4$	$\log \bar{T}/4$
200°	0,00211	6,3	0,799	60	1,778
250°	0,00191	0,68	- 0,167	1,5	0,176
300°	0,00175	0,58	- 0,236	0,9	0,04576
345°	0,00164	0,63	- 0,200	0,9	0,04576
366°	0,00156	0,63	- 0,200	0,9	0,04576
419°	0,00144	0,63	- 0,200	0,9	0,04576
468°	0,00134	0,63	- 0,200	0,9	0,04576
530°	0,00125	0,63	- 0,200	1,0	0,0000

Temp. Cels.	1/Tabs.	$\bar{T}/2$	$\log \bar{T}/2$	$\bar{T}/4$	$\log \bar{T}/4$
200°	0,00211				
250°	0,00191	11,5	1,0607	7,0	1,844
300°	0,00175	1,6	0,20412	2,9	0,462
345°	0,00164	1,52	0,189	2,18	0,33846
366°	0,00156	1,52	0,182	2,3	0,362
419°	0,00144	1,6	0,202	11,5	1,06070
468°	0,00134	1,9	0,27875	18,0	1,25527
530°	0,00125	3,5	0,54407	29,5	1,46982

Die Werte der Tabelle IV werden in der Abb.22 graphisch dargestellt.

Wie aus Abb.22 ersichtlich, haben die Geraden für $\vartheta^{1/4}$, $\vartheta^{1/2}$, $\vartheta^{3/4}$ fast die gleiche Neigung. Ab 250°C . gehen sie beginnend mit $\vartheta^{1/8}$ in einen horizontalen Ast über (Neigung Null), um ab $\vartheta^{1/2}$ nach Durchlaufen des für $\vartheta^{1/2}$ und $\vartheta^{3/4}$ charakteristischen Temperaturgebiets bei weiterer Erhöhung der Temperatur, beginnend mit $\vartheta^{1/2}$ bei 460°C . eine negative Neigung anzunehmen.

Im folgenden werden die Aktivierungsenergien berechnet, die den Steigungen der Geraden für $\vartheta^{1/8}$, $\vartheta^{1/4}$ usw. entsprechen. Zuerst für den Temperaturbereich mit positiver Steigung der Geraden, anschließend für den Bereich mit negativer Steigung.

Die Berechnung der Aktivierungsenergie erfolgt nach folgendem Schema:

Es gilt die Beziehung: $\text{tg} \alpha = + \frac{q}{2,3 \cdot R}$

Die Aktivierungsenergie $q = + 2,3 \cdot 1,98 \cdot \text{tg} \alpha (\text{cal/Mol})$

1. Für $\vartheta^{1/8}$

berechnet sich für den Temperaturbereich von $200^{\circ} - 250^{\circ}\text{C}$. bei Anwesenheit von Feuchtigkeit eine Aktivierungsenergie von

$$q = + 24,7 \text{ (Kcal/Mol).}$$

Für den Temperaturbereich von $250^{\circ} - 530^{\circ}\text{C}$. ist bei Anwesenheit von Feuchtigkeit die Aktivierungsenergie

$$q = 0 \text{ (Kcal/Mol).}$$

2. Für $\vartheta^{1/4}$

berechnet sich für den Temperaturbereich von $200^{\circ} - 262^{\circ}\text{C}$. bei Anwesenheit von Feuchtigkeit eine Aktivierungsenergie von

$$q = + 32,6 \text{ (Kcal/Mol).}$$

Für den Temperaturbereich von $262^{\circ} - 530^{\circ}\text{C}$. ist bei Anwesenheit von Feuchtigkeit die Aktivierungsenergie

$$q = 0 \text{ (Kcal/Mol).}$$

3. Für $\vartheta^{1/2}$

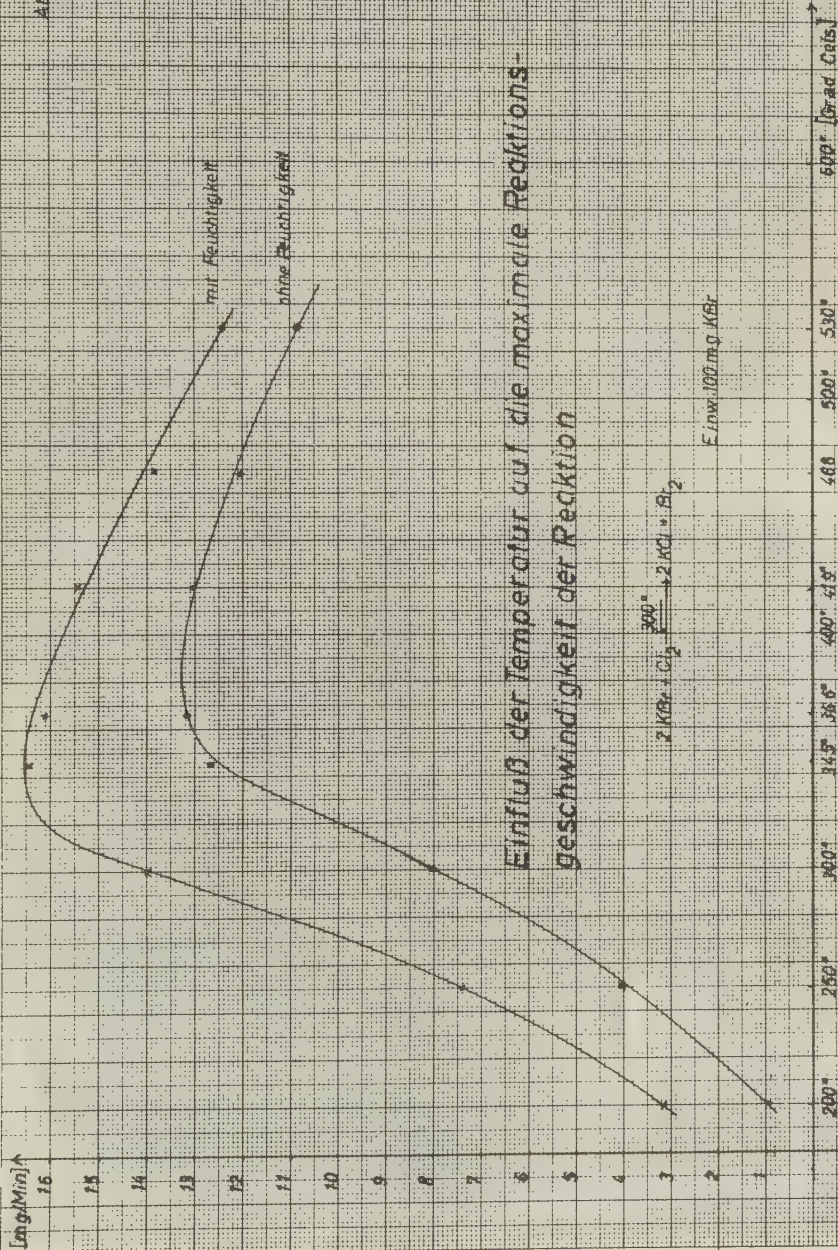
berechnet sich für den Temperaturbereich von $200^{\circ} - 292^{\circ}\text{C}$. bei Anwesenheit von Feuchtigkeit eine Aktivierungsenergie von

$$q = + 32,0 \text{ (Kcal/Mol).}$$

Für den Temperaturbereich von $292^{\circ} - 462^{\circ}\text{C}$. ist bei Anwesenheit von Feuchtigkeit die Aktivierungsenergie

$$q = 0 \text{ (Kcal/Mol).}$$

Abb. 23



Für den Temperaturbereich von $462^{\circ} - 530^{\circ}\text{C.}$ ist bei Anwesenheit von Feuchtigkeit die Aktivierungsenergie
$$\underline{q = - 14,6 \text{ (Kcal/Mol).}}$$

4. Für $\text{J}^{3/4}$

berechnet sich für den Temperaturbereich von $250^{\circ} - 305^{\circ}\text{C.}$ bei Anwesenheit von Feuchtigkeit eine Aktivierungsenergie von
$$\underline{q = + 34,0 \text{ (Kcal/Mol).}}$$

Für den Temperaturbereich von $305^{\circ} - 348^{\circ}\text{C.}$ ist bei Anwesenheit von Feuchtigkeit die Aktivierungsenergie
$$\underline{q = 0 \text{ (Kcal/Mol).}}$$

Für den Temperaturbereich von $348^{\circ} - 530^{\circ}\text{C.}$ ist bei Anwesenheit von Feuchtigkeit die Aktivierungsenergie
$$\underline{q = - 14,4 \text{ (Kcal/Mol).}}$$

Vergleich des Reaktionsverlaufs in Abhängigkeit von der Temperatur mit und ohne Anwesenheit von Wasserdampf.

1. Das Reaktionsgeschwindigkeitsmaximum verschiebt sich von 385°C. (ohne Wasserdampf) nach 345°C. bei Anwesenheit von Wasserdampf. (S. Abb. 10, 22, 23)
2. Als Beweis für die Verschiebung des Maximums der Reaktionsgeschwindigkeit in dem obenbezeichneten Temperaturgebiet sprechen übereinstimmend:
 - a) Die Verschiebung der maximalen Reaktionsgeschwindigkeit von 385°C. nach 345°C. (s. Abb. 23) bei Anwesenheit von Wasserdampf.
 - b) Die Schnittpunkte der Geraden mit positiver und negativer Neigung, die man für $\text{J}^{1/8}$, $\text{J}^{1/4}$, usw. im Arrhenius - Diagramm erhält, besitzen bei Ausschluß von Wasserdampf im Mittel den Wert von 366°C. , bei Anwesenheit von Wasserdampf im Mittel den Wert von 335°C. (s. Abb. 10 und 22).
3. Die Temperaturbereiche, in denen nach einer bestimmten Reaktionsdauer dieselben Endwerte erhalten werden, verschieben sich bei Anwesenheit von Wasserdampf nach niedrigeren Temperaturen.

Bei Ausschluß von Wasserdampf wird nach 30 Minuten Reaktionsdauer in dem Bereich von 345°C. und 419°C. eine Ausbeute von 90% und von 468°C. bis 530°C. nach 60 Minuten Reaktionsdauer eine Ausbeute von 80% erreicht. (S. Abb. 5, 6, 7) Bei Anwesenheit von Wasserdampf erhält man nach 30 Minuten Reaktionsdauer in dem Bereich von 300°C. bis 366°C. eine Ausbeute von 92 - 95% und von 419°C. bis 530°C. nach 60 Minuten Reaktionsdauer eine Ausbeute von 83 - 85% (s. Abb. 17, 18, 19).

4. Vergleicht man den Kurvenverlauf mit und ohne Einfluß von Wasserdampf für den Temperaturbereich von 300°C. bis 530°C. , wie es in den Abb. 31 bis 36 geschehen ist, so erkennt man, daß Wasserdampf einen starken, teils positiven, teils negativen katalytischen Einfluß ausübt. Bis 300°C. ist der katalytische Einfluß des Wasserdampfes am stärksten und positiv.

Bei 200°C. wird durch den Einfluß des Wasserdampfes nach 60 Minuten Reaktionsdauer der Umsatz von 21,4% auf 24,6%, bei 250°C. von 45% auf 73,5% und bei 300°C. von 76,6% auf 95% erhöht.

Bei 345°C. und 366°C. sind die Kurven, die man mit und ohne Anwesenheit von Wasserdampf erhält, nach 40 Minuten Reaktionsdauer identisch. Der Endwert von 95% wird aber bei Anwesenheit von Wasserdampf bei 345°C. , wie bei 366°C. schon nach 20 Minuten Reaktionsdauer erreicht. Die nach den ersten Sekunden auftretende maximale Reaktionsgeschwindigkeit wird durch die Anwesenheit von Wasserdampf um 3,8 mg/Min. bzw. um 3 mg/Min. erhöht (s. Abb. 23).

Bei 419°C. bewirkt die Anwesenheit von Wasserdampf eine negative katalytische Wirkung. Die Ausbeute erfährt nach 60 Minuten Reaktionsdauer eine Senkung von 95 auf 85%. (s. Abb. 34)

Die nach ^{den} ersten 90 Sekunden auftretende maximale Reaktionsgeschwindigkeit wird durch die Anwesenheit von Wasserdampf um 2,0 mg/Min. erhöht.

Bei 468°C. und 530°C. werden die maximalen Reaktionsgeschwindigkeiten durch die Anwesenheit von Wasserdampf um 1,5 mg/Min., die Ausbeuten nach 60 Minuten Reaktionsdauer um ungef. 2 - 5% erhöht (s. Abb. 35, 36, 23).

Wasserdampf ist bei 468°C. und 530°C. praktisch ohne Einfluß auf den Reaktionsverlauf.

Der Vergleich des Reaktionsverlaufs mit und ohne Anwesenheit von Wasserdampf erlaubt folgende qualitative Aussagen:

1. Die durch die Anwesenheit von Wasserdampf bedingte Ausweitung des Temperatur-Zeit-Gebietes, in dem Brommangel herrscht, fordert, daß entweder die Rückreaktion durch Wasserdampf noch stärker katalysiert wird als die Chlorierung selbst, oder der Beginn der Rückreaktion stark nach tieferen Temperaturen verschoben wird.
2. Aus der Verschiebung des Geschwindigkeitsmaximums von 385°C . nach 345°C . durch die Anwesenheit von Wasserdampf geht aber eindeutig hervor, daß der Beginn der Rückreaktion ebenfalls um ungf. 40°C . nach tieferen Temperaturen verschoben wird. Wie aus dem Arrhenius-Diagramm der Chlorierung von KBr (s. Abb. 10) hervorgeht, liegt bei Ausschluß von Wasserdampf der Beginn der Rückreaktion bei 320°C ., was durch die experimentelle Untersuchung der Rückreaktion bestätigt wird. Bei Anwesenheit von Wasserdampf muß also der Beginn der Rückreaktion bei ungf. 280°C . liegen.
3. Die Anwesenheit von Wasserdampf verschiebt die Bereiche mit gleichem Endpunkt nach tieferen Temperaturen. Erreicht die Reaktion den für die betreffende Kurvenschar charakteristischen Endpunkt, so liegen folgende Zustände vor:

- a) Gleichgewicht Brombildung $\longleftrightarrow$ Rückreaktion
- b) stationärer Zustand Brombildung $\longleftrightarrow$ Abdiffusion des Broms

wobei der zweite stationäre Zustand am Endpunkt der Reaktion nicht mehr existieren darf, da sonst die Reaktion zwar langsam aber stetig fortschreiten würde.

Das Verhältnis

Brombildung $\longleftrightarrow$ Rückreaktion

muß innerhalb einer Kurvenschar mit gleichem Endpunkt gleich bleiben, während der absolute Betrag des zurückgehaltenen Broms mit der Temperatur steigen muß, wie die Bestimmung der Bromadsorption zeigt (s. Abb. 11).

Die Existenz zweier Endwerte für verschiedene Temperaturbereiche der sich überlagernden Gleichgewichte

Brombildung $\longleftrightarrow$ Rückreaktion

Brombildung $\longleftrightarrow$ Abdiffusion des Broms

fordert zwei Arten von Rückreaktion, d.h. für jede Kurvenschar mit definiertem Endpunkt eine entsprechende Aktivierungsenergie. Da diese Endwerte der einzelnen Kurvenscharen durch die Anwesenheit des Wasserdampfes keine wesentliche Veränderung erfahren,

darf sich auch die zur betreffenden Kurvenschar gehörende Aktivierungsenergie nicht ändern. D.h. der Knickpunkt der Geraden im Arrhenius-Diagramm der Rückreaktion bei Anwesenheit von Wasserdampf muß zwischen 366°C. und 419°C. oder spätestens bei 419°C. liegen.

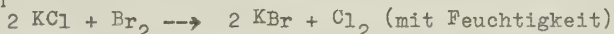
Es ist zu erwarten, daß die Bestimmung der Aktivierungsenergie der Rückreaktion bei Anwesenheit von Wasserdampf diese Hypothese klären wird, da man von jeder zu erwartenden Geraden mindestens zwei Meßpunkte erhält und durch die Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit die Bestimmung der Werte für $\frac{1}{8}$, $\frac{1}{4}$ usw. genauer wird.

Zieht man nun zum Vergleich die Ergebnisse der Bestimmung der Rückreaktion bei Ausschluß von Feuchtigkeit heran, so müßte auf Grund der oben gemachten Aussagen die Aktivierungsenergie der Rückreaktion sich ab 468°C. ändern. Wie aber das Arrhenius-Diagramm der Rückreaktion (s. Abb. 14) bei Ausschluß von Feuchtigkeit zeigt, kann man bei 468°C. kaum einen Knick in den Geraden erkennen. Die Schwierigkeit besteht darin, daß man für die zweite Gerade nur einen Meßpunkt bei 530°C. besitzt.

Durch den Einfluß des Wasserdampfes verschieben sich die Temperaturbereiche mit gleichem Endpunkt nach niederen Temperaturen.

11. Der Einfluß des Wasserdampfes auf die Rückreaktion. (S. Abb. 24, 25)

In der folgenden Meßreihe wird der Einfluß des Wasserdampfes auf die Reaktion

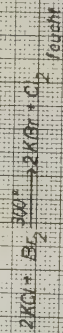


im Bereich von 300°C. bis 530°C. untersucht. Die Untersuchung über den Einfluß des Wasserdampfes auf die Rückreaktion kann den Beweis für die oben aufgestellte Hypothese, daß es zwei Arten von Rückreaktionen mit verschiedenen Aktivierungsenergien geben muß, liefern.

Bei der Messung der Rückreaktion werden die zwei Waschflaschen vor dem Strömungsmesser mit p.A. Brom beschickt und mit dest. Wasser überschichtet. Die Temperatur der Waschflaschen betrug im Durchschnitt 20°C. (Da die Partialdrucke des Systems "Brom-Wasser" nicht bekannt sind, werden die Dampfdrucke der reinen Komponenten angegeben.) Der Wasserdampfdruck beträgt bei 20°C. 17,5 mm (6), der Bromdampfdruck 173 mm (5). Als Trägergas dient feingereinigter Stickstoff. Die Einwaage beträgt bei allen Versuchen dieser Meßreihe 100 mg KCl. Die Nullzeit wird wieder auf 60 Sekunden eingestellt.

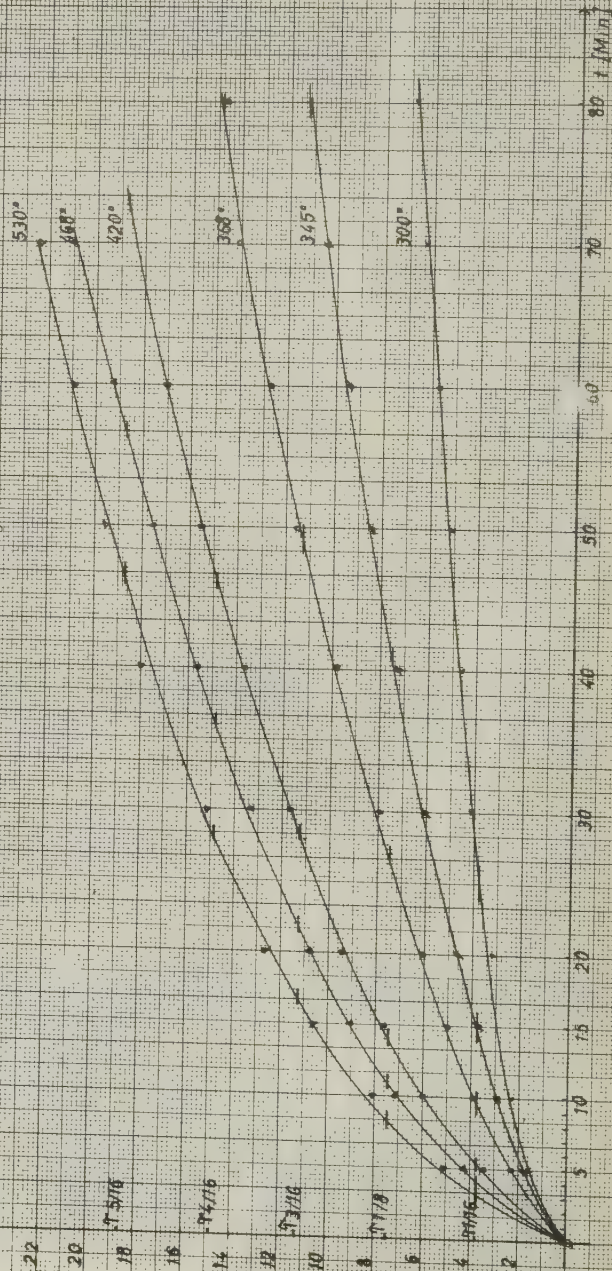
Abb. 26

Einfluß der Temperatur auf die Reaktion



Gewandert
[mg] KBr
2%

Einw. 100 mg KCl



lmg/min

Abb. 26

Einfluß der Temperatur auf die maximale Reaktionsgeschwindigkeit der Reaktion



Einh. 100 mg KCl

11

12

10

0.9

0.8

0.7

0.6

0.5

0.4

0.3

0.2

0.1

mit Feuchtigkeit

ohne Feuchtigkeit

300°

345°

366°

400°

419°

468°

500°

530°

Grad Celsius

Versuch Nr.35

Rückreaktion

Korngröße 0,05 mm Ø Temperatur 300°C.

Einwaage 100 mg/KCl Vergrößerung 56 (mit Feuchtigkeit)

Tabelle 35

Zeit Min.	mm	mg	mg/ Min.	Zeit Min.	mm	mg	mg/ Min.
1	2,5	0,48	0,48	20	17	3,15	0,08
2	4,5	0,85	0,37	30	22	4,07	0,09
3	6	1,14	0,29	40	25	4,63	0,06
4	7,5	1,41	0,27	50	27	5,0	0,04
5	8,8	1,62	0,22	60	31	5,75	0,07
6	9,5	1,8	0,18	70	34	6,3	0,06
10	12,5	2,36	0,14	80	36	6,75	0,05

Versuch Nr.36

Rückreaktion

Korngröße 0,05 mm Ø Temperatur 345°C. (mit Feuchtigkeit)

Einwaage 100 mg KCl Vergrößerung 57

Tabelle 36

Zeit Min.	mm	mg	mg/ Min.	Zeit Min.	mm	mg	mg/ Min.
1	3	0,56	0,56	10	16	2,97	0,18
2	5	0,93	0,37	15	20	3,7	0,15
3	7	1,29	0,36	20	24,8	4,25	0,11
4	8,5	1,58	0,29	30	33	5,55	0,13
5	10	1,85	0,27	40	39,5	7,04	0,14
6	11,5	2,12	0,27	50	45	8,34	0,13
8	14	2,58	0,24	60	51	9,1	0,08
9	15	2,79	0,21	70	56	9,8	0,07

Versuch Nr.37

Rückreaktion

Korngröße 0,05 mm Ø Temperatur 366°C. (mit Feuchtigkeit)

Einwaage 100 mg KCl Vergrößerung 57

Tabelle 37

Zeit Min.	mm	mg	mg/ Min.	Zeit Min.	mm	mg	mg/ Min.
1	3,5	0,65	0,65	10	21,0	3,9	0,27
2	6	1,11	0,46	15	27,0	5,0	0,22
3	8,5	1,56	0,45	20	33,0	6,1	0,20
4	10,5	1,95	0,39	30	43,0	7,95	0,18

Zu Tabelle 37

Zeit Min.	mm	mg	mg/ Min.	Zeit Min.	mm	mg	mg/ Min.
5	12,5	2,32	0,37	40	53,0	9,8	0,19
6	14,5	2,68	0,36	50	62,0	11,5	0,17
7	16,5	3,03	0,35	60	69,0	12,7	0,12
8	18,0	3,34	0,31	70	76,0	14,1	0,14
9	19,5	3,63	0,29	80	79	14,6	0,05

Versuch Nr.38

Rückreaktion

Korngröße 0,05 mm Ø Temperatur 419°C. (mit Feuchtigkeit)

Einwaage 100 mg KCl Vergrößerung 57

Tabelle 38

Zeit Min.	mm	mg	mg/ Min.	Zeit Min.	mm	mg	mg/ Min.
1	4,5	0,84	0,84	9	30,5	5,54	0,46
2	8,5	1,58	0,77	10	32,5	6,00	0,46
3	12,5	2,3	0,72	15	41,5	7,7	0,34
4	16,0	2,95	0,65	20	51,0	9,45	0,35
5	19,0	3,52	0,57	30	63,0	11,7	0,23
6	22,0	4,07	0,55	40	74,0	13,7	0,2
7	25,0	4,60	0,53	50	84,0	15,5	0,18
8	27,0	5,08	0,48	60	92,0	17,0	0,15

Versuch Nr.39

Rückreaktion

Korngröße 0,05 mm Ø Temperatur 468°C. (mit Feuchtigkeit)

Einwaage 100 mg KCl Vergrößerung 58

Tabelle 39

Zeit Min.	mm	mg	mg/ Min.	Zeit Min.	mm	mg	mg/ Min.
1	6	1,09	10,9	10	39,5	7,23	0,50
2	11	2,00	0,91	15	50	9,12	0,38
3	15,5	2,84	0,82	20	59	10,8	0,33
4	20	3,62	0,78	30	73	13,3	0,25
5	24	4,37	0,73	40	86	15,6	0,23
6	27,5	5,03	0,66	50	96	17,6	0,2
7	31	5,64	0,62	60	106	19,3	0,17
8	34	6,20	0,56	70	114	21,1	0,17
9	37	6,73	0,53				

Versuch Nr.40

Rückreaktion

Korngröße 0,05 mm Ø Temperatur 530°C. (mit Feuchtigkeit)

Einwaage 100 mg KCl Vergrößerung 58

Tabelle 40

Zeit Min.	mm	mg	mg/ Min.	Zeit Min.	mm	mg	mg/ Min.
1	8	1,45	1,4	10	44	8,0	0,57
2	14	2,55	1,1	15	58	10,6	0,52
3	19	3,46	0,91	20	70	12,7	0,21
4	23,5	4,27	0,81	30	83	15,1	0,24
5	27,5	5,02	0,75	43	99	18,0	0,29
6	31	5,66	0,64	50	106	19,6	0,16
7	34,5	6,28	0,62	60	115	20,9	0,13
8	38	6,9	0,62	70	123	22,4	0,15
9	41	7,43	0,59				

Die Versuche Nr.35 - 40 sind in den Abb.24, 25, 27 graphisch dargestellt.

Abb.24 vermittelt eine Übersicht über den Verlauf der Ausbeute (mg)/Zeit (Min.) für den Temperaturbereich von 300°C. bis 530°C.. In Abb.25 ist der Verlauf der Reaktionsgeschwindigkeit gegen die Zeit für die jeweils gemessenen Temperaturen aufgetragen. Aus Abb.24 können die für die Bestimmung der Aktivierungsenergie notwendigen Sechszentel - Achtel - und Viertelwertszeiten entnommen werden.

In Abb.26 werden die bei Ausschluß, wie bei Anwesenheit von Wasserdampf auftretenden maximalen Reaktionsgeschwindigkeiten gegen die Temperatur aufgetragen.

Durch den Einfluß des Wasserdampfes wird bei 300°C. nach 60 Minuten Reaktionsdauer der Umsatz von 2% (bei Ausschluß von Wasserdampf) auf 9,7%, bei 345°C. von 5,6 auf 16,0%, bei 366°C. von 11,8% auf 21,4%, bei 419°C. von 14,7% auf 28,4%, bei 468°C. von 21,4% auf 32,4% und bei 530°C. von 25,0% auf 35% erhöht.

Die experimentelle Prüfung der Rückreaktion bei Anwesenheit von Wasserdampf liefert also den Beweis für die aus dem Arrhenius-Diagramm für die Chlorierung von KBr bei Anwesenheit von Feuchtigkeit (s.Abb. 22) hervorgehende Forderung, daß mit der Verschiebung des Geschwindigkeitsmaximums nach tieferen Temperaturen, eine Verschiebung des Beginns der Rückreaktion parallel gehen muß.

12. Einfluß des Wasserdampfes auf die Aktivierungsenergie der Rückreaktion.

Eine genaue Kenntnis der Kinetik der Rückreaktion ist nicht vorhanden. Anstelle von k werden dem Diagramm (s. Abb. 24), bei dem die Ausbeute gegen die Zeit für die verschiedenen Temperaturen aufgetragen sind, die Zeiten gleichen Umsatzes entnommen und der $\log$ davon gegen $1/T$ aufgetragen. Man erhält so für $\S 1/16$, $\S 2/16$, $\S 3/16$, $\S 4/16$ usw. Gerade, deren Tangens $= + \frac{q}{2,3 R}$ entspricht.

Die in der Tabelle V zur Bestimmung der Aktivierungsenergie angeführten Werte werden der Tabelle 24 entnommen.

Tabelle V

Tabelle zur Bestimmung der Aktivierungsenergie für die Bromierung von KCl mit H_2O gesättigtem Br_2

Temp. °Cels.	1/Tabs	$\S/16$	$\log \S/16$	$2\S/16$	$\log 2\S/16$
300	0,00175	25	1,397		
345	0,00169	15	1,176	40,7	1,609
366	0,00156	9,8	0,991	26,6	1,424
419	0,00144	5,6	0,748	14	1,146
468	0,00139	4,1	0,612	11,0	1,041
530	0,00125	3,2	0,505	8,3	0,919

Temp. °Cels.	1/Tabs.	$3\S/16$	$\log 3\S/16$	$4\S/16$	$\log 4\S/16$	$5\S/16$	$\log 5\S/16$
300	0,00175						
345	0,00169	80,0	1,920				
366	0,00156	49,3	1,692	80,0	1,903		
419	0,00144	28,2	1,450	46,0	1,662	72,6	1,861
468	0,00139	22,0	1,342	36,0	1,556	56,6	1,752
530	0,00125	16,6	1,220	28,3	1,451	46,6	1,668

Die Werte der Tabelle V werden in Abb. 27 graphisch dargestellt. Wie aus Abb. 27 ersichtlich, haben die Geraden für $\S 1/16$, $\S 2/16$, $\S 3/16$, $\S 4/16$ bei $419^\circ C$. einen Knick. Von $300^\circ C$. - $419^\circ C$. und von $419^\circ C$. - $530^\circ C$. haben die Geraden untereinander fast die gleiche Neigung, so daß sich innerhalb der angegebenen Temperaturbereiche die Aktivierungsenergie mit der Reaktionszeit kaum ändert.

Die Berechnung der Aktivierungsenergie erfolgt nach folgendem Schema:

Es gilt die Beziehung: $\operatorname{tg} \alpha = + \frac{q}{2,3 R}$;

Die Aktivierungsenergie $q = + 2,3 \cdot 1,98 \cdot \operatorname{tg} \alpha$ (cal/Mol)

Für die Rückreaktion bei Anwesenheit von Feuchtigkeit ergeben sich für den Temperaturbereich von 300°C. - 530°C.

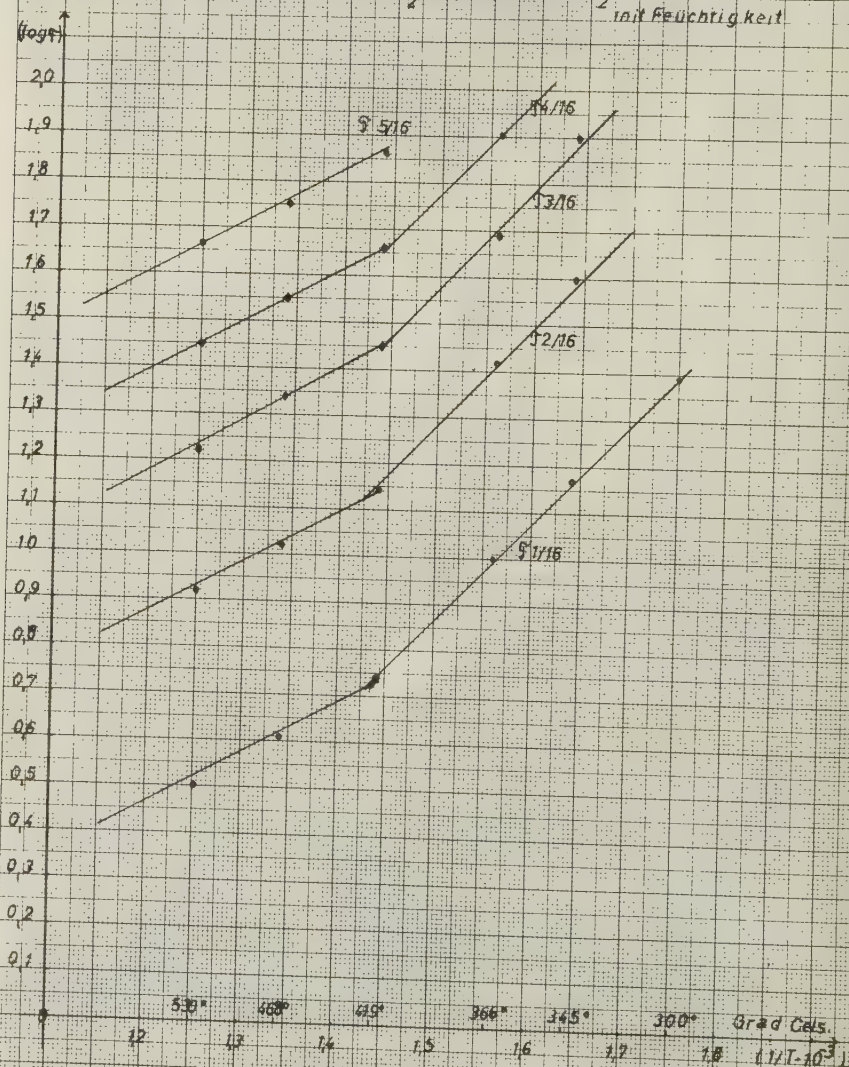
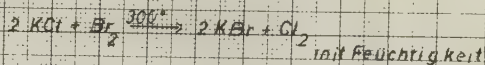
folgende Aktivierungsenergien:

	300°C.-419°C.	419°C.-530°C.
$\hat{J} 1/16$	9,4 (Kcal/Mol)	5,0 (Kcal/Mol)
$\hat{J} 2/16$	9,7 "	4,9 "
$\hat{J} 3/16$	9,7 "	5,2 "
$\hat{J} 4/16$	9,7 "	5,0 "
$\hat{J} 5/16$	-, -	5,0 "

Bei der Chlorierung des KBr treten im Ausbeute/Zeit-Diagramm zwei Kurvenscharen mit definiertem Endwert auf (s. Abb. 5, 6, 7). Die in Kapitel 10 (s. S. 72) aufgestellte Hypothese besagt, daß zu jeder Kurvenschar eine Rückreaktion mit verschiedener Aktivierungsenergie gehört. Durch die Anwesenheit von Wasserdampf werden die Existenzbereiche der Kurvenscharen nach niederen Temperaturen verschoben (s. Abb. 17, 18, 19). D.h. die Geraden, die man für $\hat{J} 1/16$, $\hat{J} 2/16$ usw. im Arrhenius-Diagramm der Rückreaktion erhält, sollten bei Ausschluß von Wasserdampf zwischen 419°C. und 468°C. (s. Abb. 5) und bei Anwesenheit von Wasserdampf zwischen 366°C. und 419°C. (s. Abb. 17), oder im Grenzfall bei 468°C. bzw. bei 419°C. einen Knick aufweisen, also für die einzelnen Temperaturbereiche verschiedene Aktivierungsenergien liefern, Das ist in Abb. 14 nicht der Fall, jedoch ist nur ein Punkt da.

Das Arrhenius - Diagramm für die Rückreaktion bei Gegenwart von Wasserdampf liefert für $\hat{J} 1/16$, $\hat{J} 2/16$ usw. Gerade, die alle bei 419°C. einen Knick aufweisen. Für den Temperaturbereich von 300°C. - 419°C. erhält man für $\hat{J} 1/16$ bis $\hat{J} 4/16$ im Mittel den Wert von 9,6 Kcal/Mol und für den Bereich von 419°C. bis 530°C. für $\hat{J} 1/16$ bis $\hat{J} 5/16$ im Mittel den Wert von 5,02 Kcal/Mol. Die Meßreihe über den Einfluß des Wasserdampfes auf die Rückreaktion liefert also eine sehr befriedigende Bestätigung der obenangeführten Erwartung.

Bestimmung der Aktivierungsenergie der Reaktion



13. Der Einfluß des Wasserdampfes auf den Verlauf der Bromhemmung.

Das Arrhenius - Diagramm der Reaktion



bei Anwesenheit von Wasserdampf (s. Abb. 22) zeigt, daß der Temperatur - Zeit - Bereich, in dem die Aktivierungsenergie scheinbar Null wird, wieder durch ein Dreieck eingegrenzt werden kann. Durch die Anwesenheit von Wasserdampf erfährt dieser Temperaturbereich eine starke Ausweitung, sowohl nach hohen wie nach niederen Temperaturen. (S. Abb. 22)

Nach der auf Seite 36, 37 (7., 8., 9.) entwickelten Theorie muß in dem Temperatur-Zeit-Gebiet, in dem die Aktivierungsenergie scheinbar Null wird, dem Chlorstrom zugefügtes Brom eine zusätzliche Hemmung ausüben.

In der nun folgenden Versuchsreihe soll geprüft werden, ob die obenangeführte Theorie auch bei Anwesenheit von Wasserdampf noch gültig ist. D.h. ob das Bromhemmungsgebiet entsprechend dem in Abb. 22 eingezeichneten Dreieck durch die Anwesenheit von Wasserdampf tatsächlich eine Ausweitung erfährt.

Die bisher benutzte Apparatur wird durch zwei noch dem Strömungsmesser eingeschaltete Waschflaschen ergänzt. Die Waschflaschen werden mit p.A. Brom beschickt und mit dest. Wasser überschichtet. Die Temperatur der Waschflaschen betrug im Durchschnitt 20°C. (Da die Partialdrucke des Systems " Brom - Wasser" nicht bekannt sind, werden die Dampfdrucke der reinen Komponenten angegeben.) Der Wasserdampfdruck beträgt bei 20°C. 17,5 mm (6), der Bromdampfdruck 173 mm (5). Die Nullzeit wurde wieder auf 60 Sekunden eingestellt.

Versuch Nr. 41

Korngröße	0,05 mm Ø	Temperatur	300°C.
Einwaage	100 mg KBr	Vergrößerung	55

Tabelle 41

Zeit Min.	mm	mg	mg/ Min.	Zeit Min.	mm	mg	mg/ Min.
0,5	15	2,88	5,76	4,5	160	30,8	1,6
1	45	8,65	8,65	5	162	31,0	0,4
1,5	82	15,7	14,2	6	165	31,7	0,7
2	114	21,85	12,2	8	170	32,6	0,4
2,5	138	26,6	9,2	11	172	33,0	0,13
3	146	28,5	3,8	14	174	33,5	0,16
3,5	155	29,7	2,4	17	177	34,0	0,16
4	156	30,0	0,6	20	179	34,3	0,1

Versuch Nr. 42

Korngröße 0,05 mm Ø Temperatur 345°C.

Einwaage 100 mg KBr Vergrößerung 58

Tabelle 42

Zeit Min.	mm	mg	mg/ Min.	Zeit Min.	mm	mg	mg/ Min.
0,5	6	1,1	2,2	4,5	189,5	34,5	0,6
1	24	4,36	6,5	5	190	34,6	0,2
1,5	54	9,85	11,0	6	190,5	34,7	0,1
2	86	15,6	11,6	8	191	34,8	0,05
2,5	116	24,1	17,0	11	192	35,0	0,06
3	151	28,5	8,8	14	193	35,1	0,03
3,5	170	31,0	7,0	17	193,5	35,2	0,03
4	188	34,2	6,4	20	194	35,3	0,03

Versuch Nr. 43

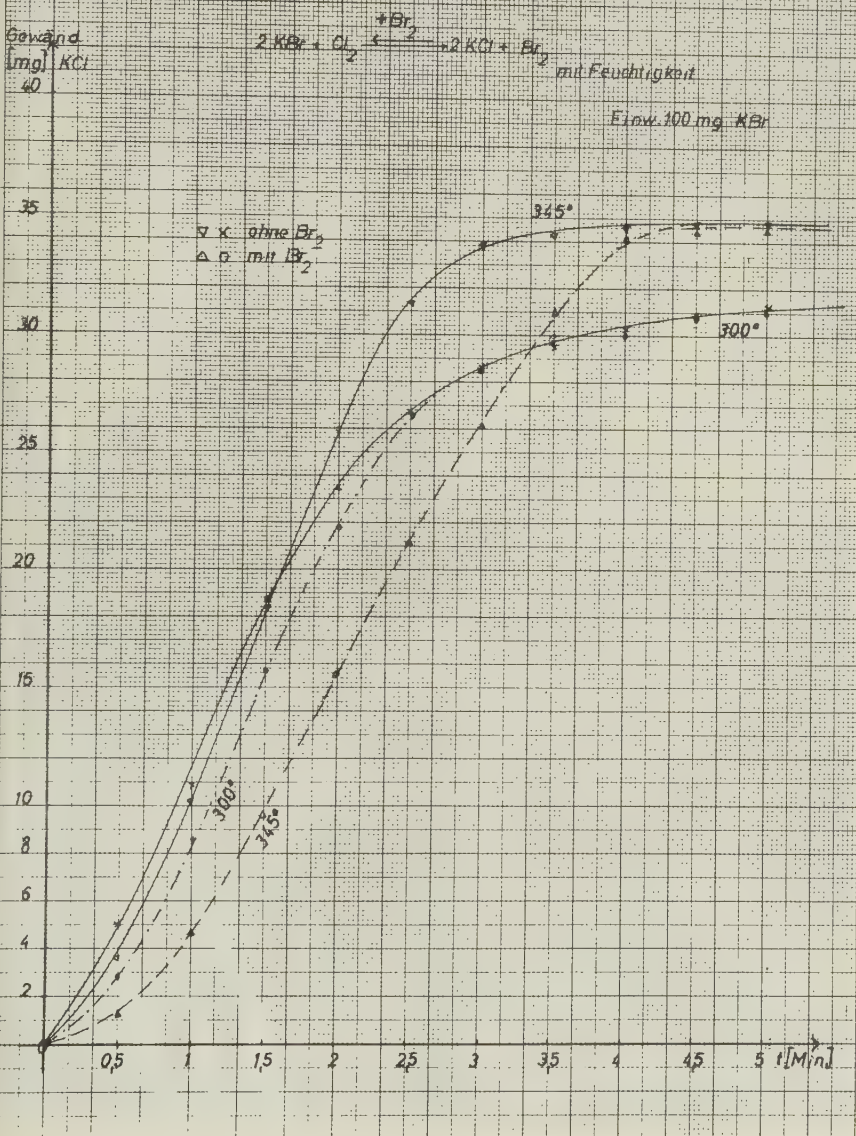
Korngröße 0,05 mm Ø Temperatur 366°C.

Einwaage 100 mg KBr Vergrößerung 55

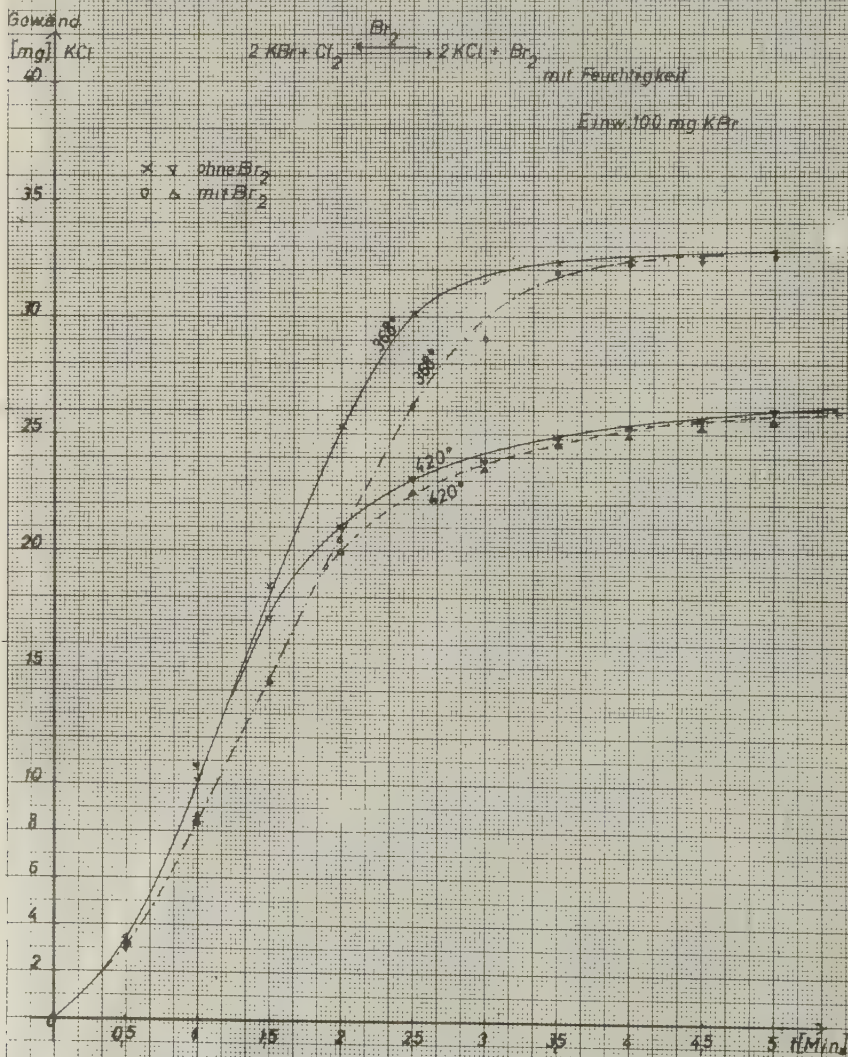
Tabelle 43

Zeit Min.	mm	mg	mg/ Min.	Zeit Min.	mm	mg	mg/ Min.
0,5	16	3,08	6,1	4,5	170	32,6	0,8
1	45	8,65	11,1	5	171	32,7	0,2
1,5	75	14,4	11,6	6	172	33,0	0,3
2	106	20,4	12,0	8	173	33,2	0,1
2,5	136	26,1	12,2	11	174	33,4	0,06
3	151	29,0	5,8	14	175	33,6	0,06
3,5	166	31,9	5,8	17	176	33,8	0,06
4	168	32,2	0,6	20	177	34,0	0,06

Bestimmung der Bromhemmung bei der Reaktion

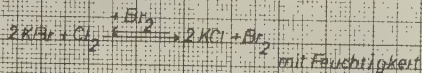


Bestimmung der Bromhemmung bei der Reaktion



Bestimmung der Bromhemmung bei der Reaktion

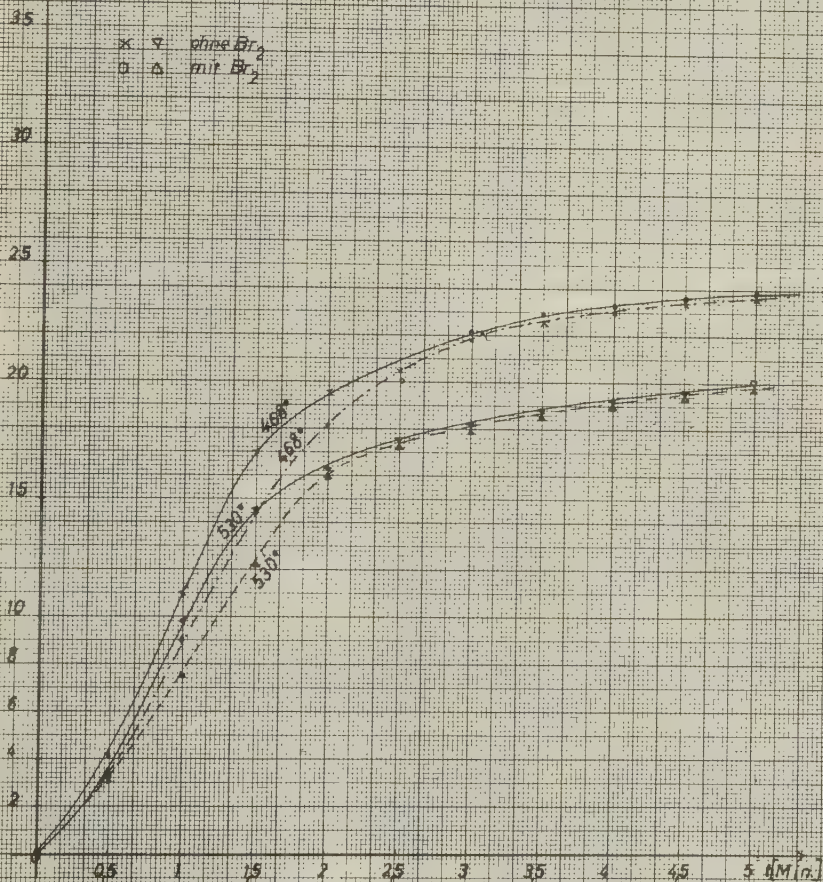
Gewand.
[mg] KCl
40



mit Feuchtigkeit

Einw. 100 mg KBr

x ▽ ohne Br₂
o △ mit Br₂



Versuch Nr.44

Korngröße 0,05 mm Ø Temperatur 419°C.

Einwaage 100 mg KBr Vergrößerung 55

Tabelle 44

Zeit Min.	mm	mg	mg/ Min.	Zeit Min.	mm	mg	mg/ Min.
0,5	17	3,25	6,5	4,5	131	25,2	0,6
1	45	8,65	10,8	5	133	25,4	0,4
1,5	75	14,4	11,6	6	135	25,7	0,3
2	104	20,0	11,2	8	136	26,2	0,25
2,5	117	22,5	5,0	11	140	27,0	0,26
3	122	23,4	1,8	14	144	27,8	0,26
3,5	128	24,6	2,4	17	147	28,2	0,13
4	130	24,9	0,6	20	149	28,6	0,13

Versuch Nr.45

Korngröße 0,05 mm Ø Temperatur 468°C.

Einwaage 100 mg KBr Vergrößerung 55

Tabelle 45

Zeit Min.	mm	mg	mg/ Min.	Zeit Min.	mm	mg	mg/ Min.
0,5	18	3,46	6,8	4,5	123	23,6	0,8
1	47	9,0	11,0	5	124	23,8	0,4
1,5	75	14,4	10,8	6	127	24,4	0,6
2	94	18,1	7,4	8	132	25,4	0,5
2,5	104	20,0	3,8	11	137	26,3	0,3
3	116	22,2	4,4	14	140	26,9	0,2
3,5	119	22,9	1,4	17	143	27,6	0,2
4	121	23,2	0,6	20	146	28,0	0,1

Versuch Nr.46

Korngröße 0,05 mm Ø Temperatur 530°C.

Einwaage 100 mg KBr Vergrößerung 55

Tabelle 46

Zeit Min.	mm	mg	mg/ Min.	Zeit Min.	mm	mg	mg/ Min.
0,5	17	3,26	6,5	4,5	101	19,4	0,4
1	40	7,69	8,8	5	103	19,8	0,8
1,5	63	12,1	9,0	6	107	20,6	0,8
2	84	16,1	8,0	8	113	21,7	0,6
2,5	90	17,3	2,4	11	120	23,0	0,4
3	93	17,9	1,2	14	125	24,0	0,3
3,5	97	18,6	1,4	17	132	25,3	0,4
4	100	19,2	1,2	20	136	26,1	0,3

Die Versuche Nr.41 bis 46 sind in den Abb.28 bis 30 graphisch dargestellt.

Die Abb.27, 28, 29 vermitteln eine Übersicht über den Verlauf Ausbeute (in mg)/Zeit (Min.) für den Temperaturbereich von 300°C. - 530°C. bei Anwesenheit von Wasserdampf und zusätzlichem Brom.

Aus den Versuchen zur Bestimmung der Bromhemmung bei Anwesenheit von Wasserdampf sieht man rein qualitativ:

1. Das Bromhemmungsgebiet (gleichzeitig das Temperatur-Zeit-gebiet, in dem die Aktivierungsenergie scheinbar Null ist) erfährt bei der Chlorierung von KBr durch die Anwesenheit von Wasserdampf eine starke Ausweitung nach tiefen, wie nach hohen Temperaturen. Bei Ausschluß von Wasserdampf erstreckt sich das Bromhemmungsgebiet von 345°C. - 485°C., bei Anwesenheit von Wasserdampf von 260°C.-640°C. (s.Abb. 10, 22).
2. Die aus dem Arrhenius-Diagramm für die Chlorierung von KBr bei Anwesenheit von Wasserdampf (s.Abb.22) für die verschiedenen Temperaturen theoretisch ableitbaren Zeiten der zusätzlichen Hemmung werden in Tabelle VI den experimentell bestimmten Werten gegenübergestellt.

Tabelle VI

	300°C.	345°C.	366°C.	419°C.	468°C.	530°C.
Hemmung Min. theoretisch	1,7	2,4	2,2	1,8	1,5	1,3
Hemmung Min. experiment.	2,5	4,0	3,5	3,0	2,5	2,0

Die gemessenen Werte liegen etwas höher als die theoretisch berechneten.

Die Ergebnisse der Meßreihe über den Bromhemmungsverlauf bei Anwesenheit von Wasserdampf liefern eine befriedigende Bestätigung der Theorie (s. S.36, 37, 7., 8., 9.).

3. Von 345°C. - 530°C. ist bei Anwesenheit von Wasserdampf und zusätzlichem Brom die Hemmung durch die Rückreaktion so groß, daß die maximale Reaktionsgeschwindigkeit verringert wird und die Zeit, nach der sie auftritt, eine Verzögerung erfährt.

In der folgenden Tabelle VII werden die maximalen Geschwindigkeiten und die Zeitdauer, nach der sie auftreten, in Abhängigkeit von der Temperatur bei Anwesenheit von Wasserdampf mit und ohne zugesetztes Brom gegenübergestellt.

Tabelle VII

Temp.	$H_2O + Br_2$		H_2O	
	Max.Reakt.Ge- schwindigkeit	Zeit bis zum Maximum	Max.Reakt.Ge- schwindigkeit	Zeit bis z.Maximum
300°C.	14,2 mg/Min.	1,5 Min.	14,0 mg/Min.	1,5 Min.
345°C.	17,0 "	2,5 "	16,5 "	1,5 "
366°C.	12,2 "	2,5 "	16,0 "	1,5 "
419°C.	11,6 "	1,5 "	15,5 "	1,0 "
468°C.	11,0 "	1,5 "	14,0 "	1,0 "
530°C.	9,0 "	1,5 "	12,5 "	1,0 "

Aus der angeführten Übersicht geht hervor, daß bei 345°C. und 366°C. durch das zugesetzte Brom die Hemmung so verstärkt wird, daß die Zeit der Einstellung der maximalen Reaktionsgeschwindigkeit um 1 Min. verlängert wird und bei 366°C. die max.Reaktionsgeschwindigkeit um 4 mg/Min. herabgesetzt wird.

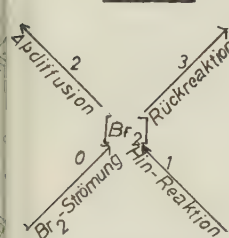
4. Der Vergleich des Bromhemmungsverlaufs mit dem Verlauf der Geraden im Arrhenius-Diagramm der Rückreaktion bei Anwesenheit von Wasserdampf bzw. der daraus ableitbaren Aktivierungsenergien zeigt, daß für den Temperaturbereich mit der hohen Aktivierungsenergie, also von 345°C.-419°C. die zusätzliche Hemmung durch Brom besonders stark ist, d.h. die aus den Kurven mit und ohne Bromzusatz sich bildenden Linsen werden dick (s.Abb.28,29). Für den Bereich von 419°C. - 530°C. ist die zusätzliche Hemmung durch Brom nicht sehr stark ausgeprägt, die Aktivierungsenergie nur ungefähr halb so groß. Die Linsen, die die gehemmten und die ungehemmten Kurven miteinander einschließen, werden schmal (s.Abb.29,30). Ab 419°C. verläuft die Rückreaktion bereits so schnell, daß die Abdiffusion des bei der Reaktion entstandenen Broms kaum mehr von Bedeutung ist. Aus der Dicke der Linsen kann man also rein qualitativ ersehen, wie weit und wie lange die Reaktion von den beiden sich überlagernden stationären Zuständen

Brombildung $\leftarrow$ Abdiffusion des Broms

Brombildung $\leftarrow$ Rückreaktion

entfernt ist.

14. Versuch einer Kinetik für die Chlorierung von Kaliumbromid.



$$\frac{d(\text{Br}_2)}{dt} = k_1 + k_0 - k_2 (\text{Br}_2) - k_3 (\text{Br}_2) = 0$$

$$(\text{Br}_2) = \frac{k_1 + k_0}{k_2 + k_3}$$

$$\text{Rückreaktion: } k_3 \cdot (\text{Br}_2) = \frac{k_1 \cdot k_3 + k_0 \cdot k_3}{k_2 + k_3}$$

Hinreaktion - Rückreaktion = Reaktion-Geschwindigkeit = RG

$$\text{RG} = k_1 - \frac{k_1 \cdot k_3 + k_0 \cdot k_3}{k_2 + k_3} = \frac{k_1 \cdot k_2 - k_0 \cdot k_3}{k_2 + k_3}$$

Rechts vom Dreieck

$$k_3 \ll k_2$$

(Keine Rückreaktion, stationärer Zustand von Bildung k_1 und Abdiffusion k_2):

$$\text{RG} = k_1 - k_0 \cdot \frac{k_3}{k_2}$$

Wegen $k_3 \ll k_2$ u. $\frac{k_3}{k_2} \ll 1$:

$$\text{RG} \approx k_1$$

Keine Hemmung!

Im Dreieck

$$k_2 \ll k_3$$

(Rückreaktion hat zugenommen, Abdiffusion aber nicht):

$$\text{RG} = k_1 \cdot \frac{k_2}{k_3} - k_0$$

Das erste Glied ist wegen $\frac{k_2}{k_3}$ recht klein, k_0 kommt daher zum Tragen:

Brom-Hemmung!

Links vom Dreieck

$$k_0 \ll k_1 \cdot \frac{k_2}{k_3}$$

(k_1 hat stark zugenommen, daher k_0 nun ohne Einfluß):

$$\text{RG} = k_1 \cdot \frac{k_2}{k_3}$$

$$\text{d.h. } k_2 \cdot \frac{k_1}{k_3} =$$

$k_2 (\text{Br}_2)$ Gleichgewicht, d.h. RG=Abdiffusion: stationärer Zustand:

Keine Hemmung!

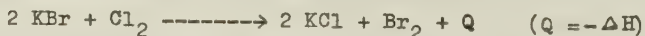
Die obenangeführte Kinetik beschreibt qualitativ die erhaltenen Versuchsergebnisse.

15. Abschätzungen der Reaktionswärme (s. Abb. 37).

Es liegt nahe, die für die Chlorierung von KBr und KCl mit und ohne Anwesenheit von Wasserdampf erhaltenen Ausbeute - Zeit-Kurven gegeneinander aufzutragen und die entsprechenden Schnittpunkte, d.h. die "Gleichgewichtskonstanten" zu bestimmen, um dann mit Hilfe der van't Hoff'schen Gleichung die Reaktionswärme abzuschätzen.

Bei der Chlorierung von 100 mg KBr entstehen 62,64 mg KCl. Will man die Ausbeute-Zeit-Kurven vergleichen, so muß man also bei einer Einwaage von 100 mg KBr von 62,64 mg KCl ausgehen. Bei der Untersuchung der Rückreaktion wird immer von 100 mg KCl ausgegangen (s. Versuch Nr. 16-22, Nr. 35-40). Diese Werte werden nun auf eine Einwaage von 62,64 mg umgerechnet und in den Abb. 31-36 gegen die Kurven der Chlorierung bei der entsprechenden Temperatur aufgetragen. Die Schnittpunkte der Hin- und Rückreaktion bei Ausschluß, wie bei Anwesenheit von Wasserdampf für die einzelnen Temperaturen entsprechen den "Gleichgewichtskonstanten".

Die aus den Abb. 31-36 gewonnenen Werte für die verschiedenen Temperaturen gestatten mit Hilfe der van't Hoff'schen Gleichung die Abschätzung der Reaktionswärme.



Bei Mischkristallbildung gilt die Beziehung:

$$K = \frac{[\text{KCl}]^2 [\text{Br}_2]}{[\text{KBr}]^2 [\text{Cl}_2]}$$

Da bei der, in der vorliegenden Arbeit angewandten Strömungsmethode die Konzentrationen der Gase konstant sind, fallen sie in der Gleichung weg und es gilt:

$$K' = \frac{[\text{KCl}]}{[\text{KBr}]} = \frac{1 - [\text{KBr}]}{[\text{KBr}]}$$

In der Tabelle VIII werden die Werte für K' für den Temperaturbereich von 345°C. - 530°C. für die Reaktion

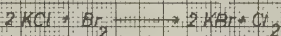
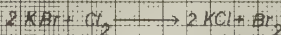


bei Ausschluß von Wasserdampf zusammengestellt, wie man sie aus den Schnittpunkten der Hin- und Her-Reaktion in den Abbildungen 31 - 36 erhält.

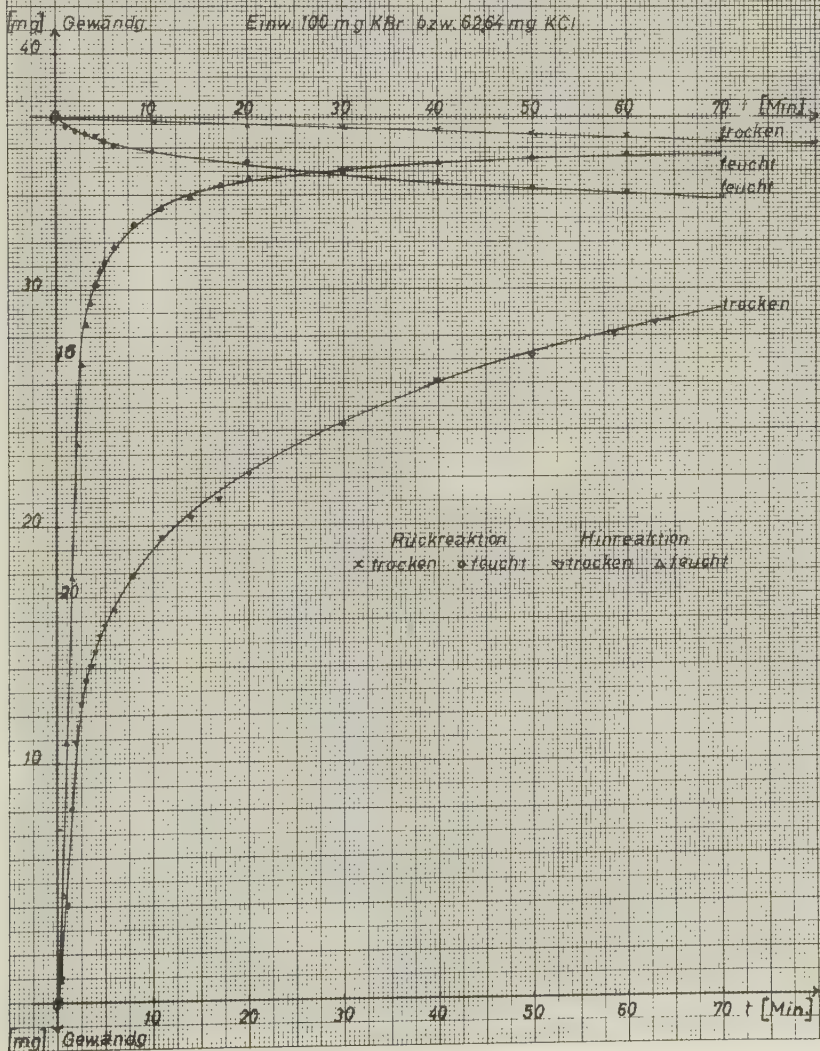
Zusammenstellung und Vergleich

der bei 300°C. mit und ohne Anwesenheit von Feuchtigkeit ausgeführten Versuche

der Reaktionen

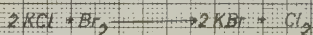
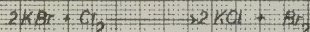


Einw. 100 mg KBr bzw. 52,64 mg KCl

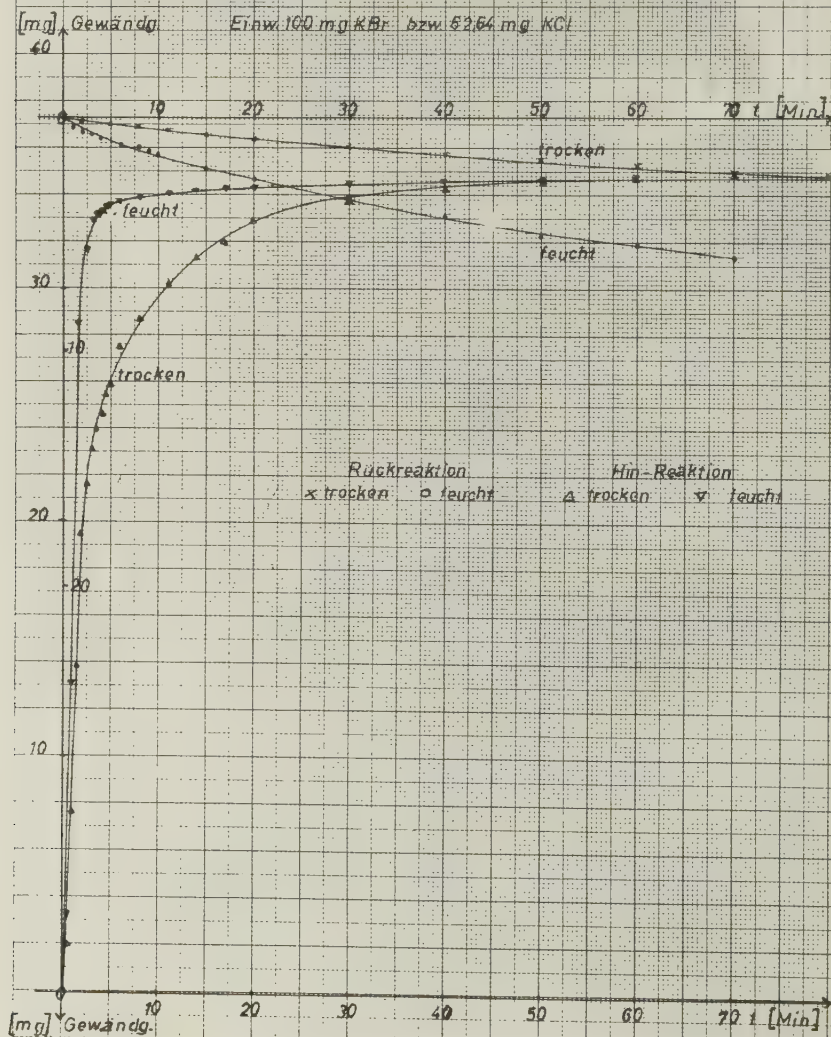


Zusammenstellung und Vergleich

der bei 345°C. mit und ohne Anwesenheit von Feuchtigkeit ausgeführten Versuche der Reaktionen

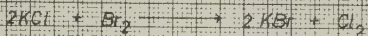
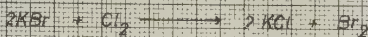


Einw. 100 mg KBr bzw. 52,64 mg KCl

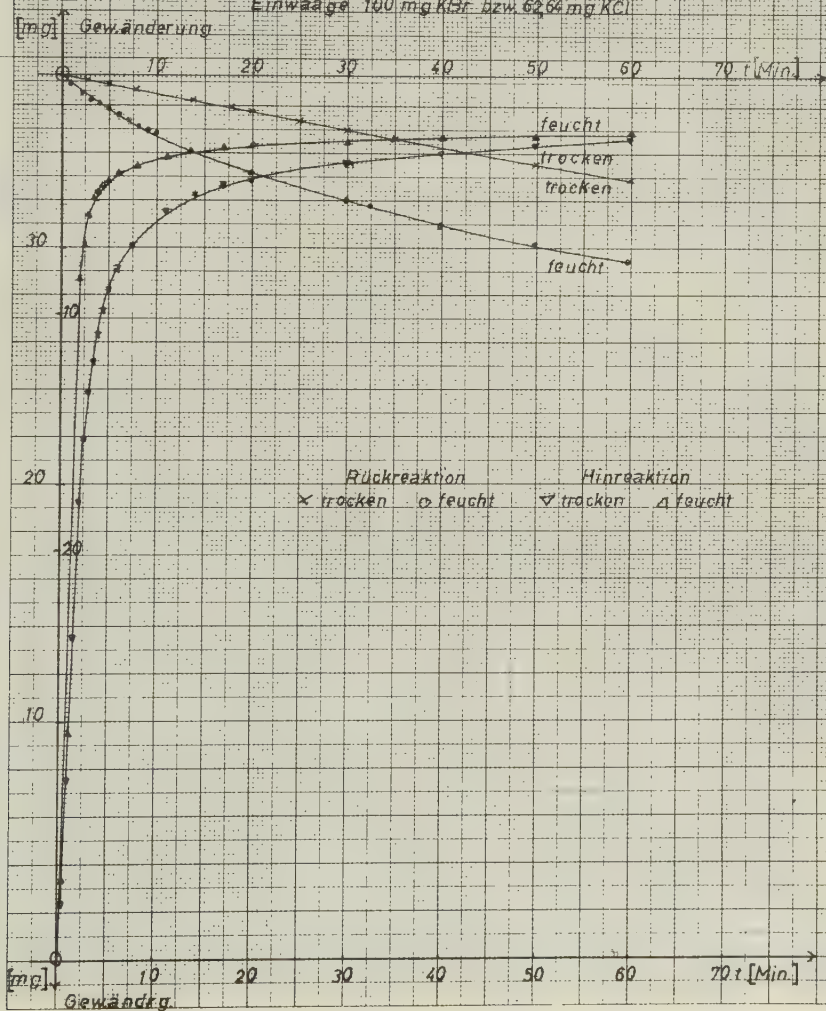


Zusammenstellung und Vergleich

der bei 386°C. mit und ohne Anwesenheit von Feuchtigkeit ausgeführten Versuche der Reaktionen

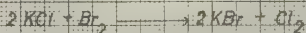
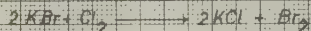


Einwaage 100 mg KBr bzw. 62,64 mg KCl

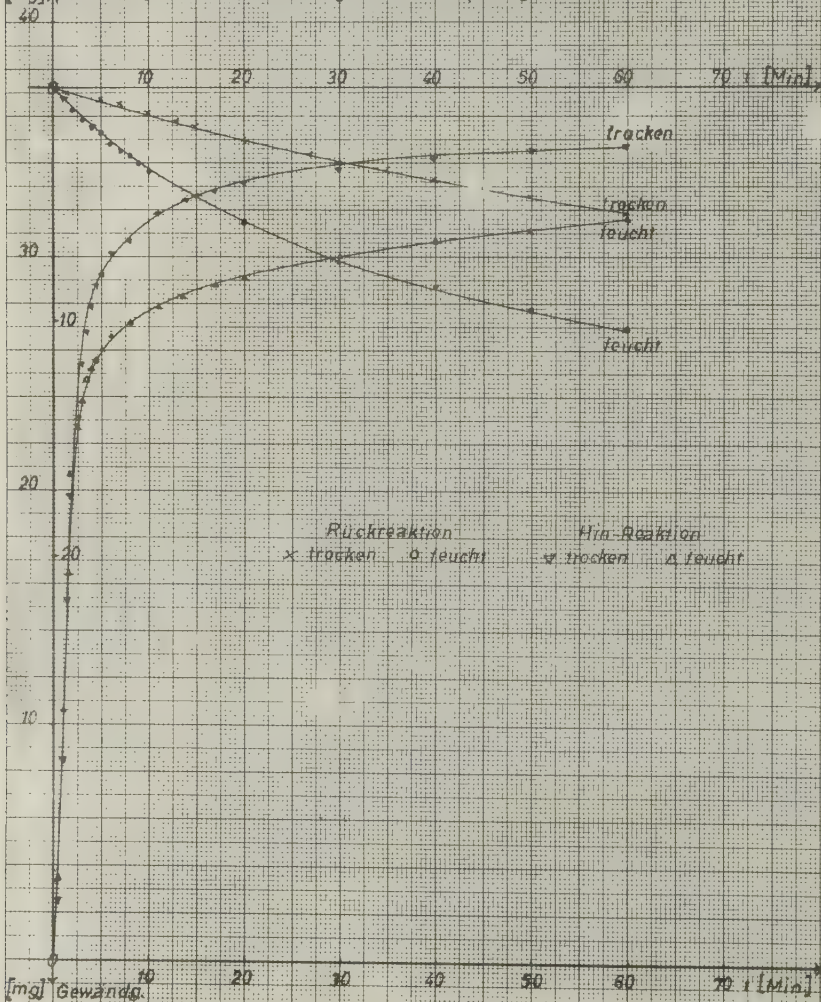


Zusammenstellung und Vergleich

der bei 419°C. mit und ohne Anwesenheit von Feuchtigkeit ausgeführten Versuche der Reaktionen

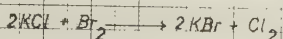
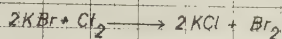


[mg] Gewände Einw. 100 mg KBr bzw. 62,64 mg KCl

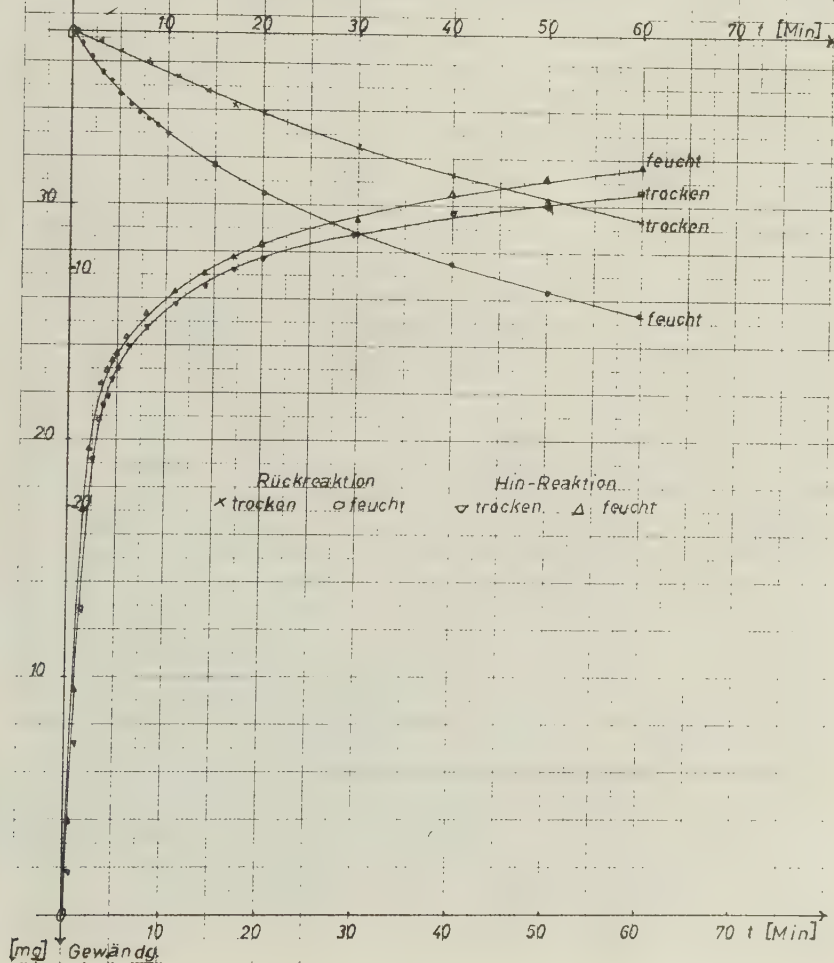


Zusammenstellung und Vergleich

der bei 468°C. mit und ohne Anwesenheit von Feuchtigkeit ausgeführten Versuche der Reaktionen



[mg] Gewändg. Einw. 100 mg KBr bzw. 62,64 mg KCl



Zusammenstellung und Vergleich

der bei 530°C. mit und ohne Anwesenheit von Feuchtigkeit ausgeführten Versuche der Reaktionen



[mg] Gewände Einw. 100 mg KBr bzw. 52,54 mg KCl

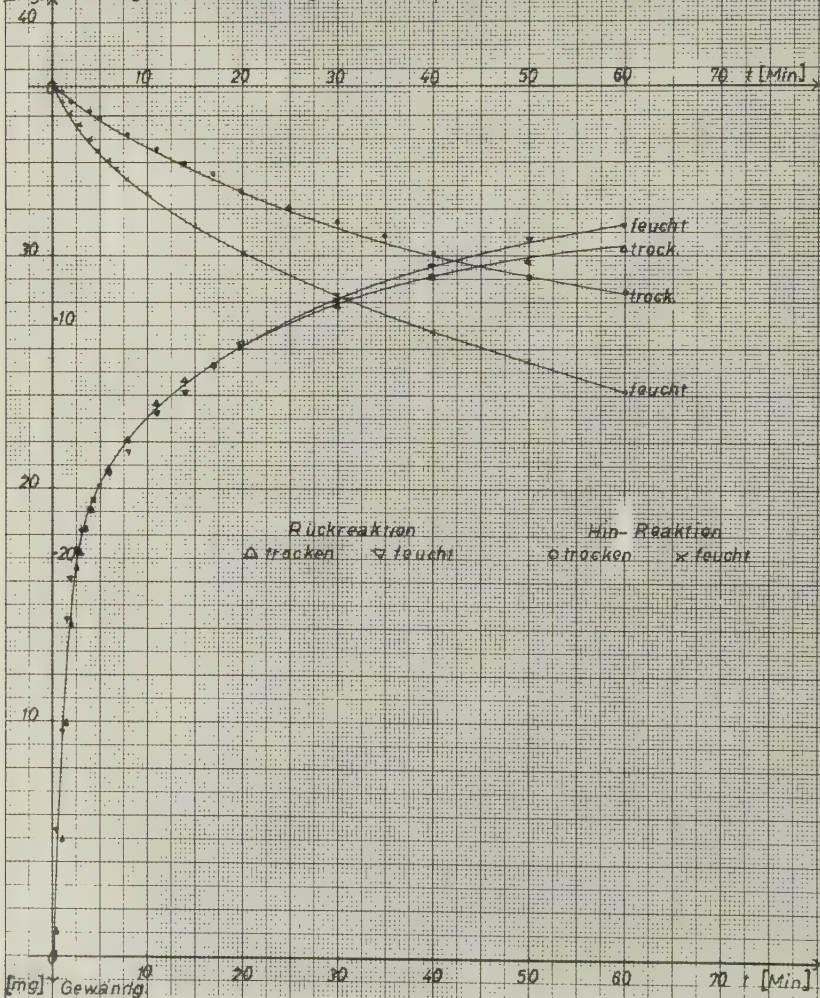


Tabelle VIII

Temp.	mg KBr	% KBr	$\frac{1-\text{KBr}}{\text{KBr}}$	$\frac{1-\text{KBr}}{\text{KBr}}$	$\log \frac{1-\text{KBr}}{\text{KBr}}$	1/T
530°	29,5	79,0 %	21,0/79,0	0,2659	-0,572	0,00125
468°	30,2	80,9 %	19,1/80,9	0,236	-0,627	0,00134
419°	39,0	90,6 %	9,4/90,6	0,1038	-1,010	0,00144
368°	34,2	91,4 %	8,6/91,4	0,0941	-1,066	0,00156
345°	34,7	93,0 %	7,0/93,0	0,0753	-1,123	0,00164

In der Tabelle IX werden die Werte für K', die man aus den Schnittpunkten von Hin- und Her-Reaktion den Abb. 31 - 36 erhält, für den Temperaturbereich von 300°C. - 530°C. für die Reaktion



bei Anwesenheit von Wasserdampf zusammengestellt.

Tabelle IX

Temp.	mg KBr	% KBr	$\frac{1-\text{KBr}}{\text{KBr}}$	$\frac{1-\text{KBr}}{\text{KBr}}$	$\log \frac{1-\text{KBr}}{\text{KBr}}$	1/T
530°	28,2	75,6 %	24,4/75,6	0,323	-0,490	0,00125
468°	29,1	78,0 %	22,0/78,0	0,282	-0,549	0,00134
419°	29,9	80,1 %	19,9/80,1	0,2485	-0,604	0,00144
368°	34,0	91,1 %	8,9/91,1	0,0977	-1,010	0,00156
345°	34,3	92,0 %	8,0/92,0	0,087	-1,060	0,00167
300°	34,8	93,2 %	6,8/93,2	0,0729	-1,1372	0,00175

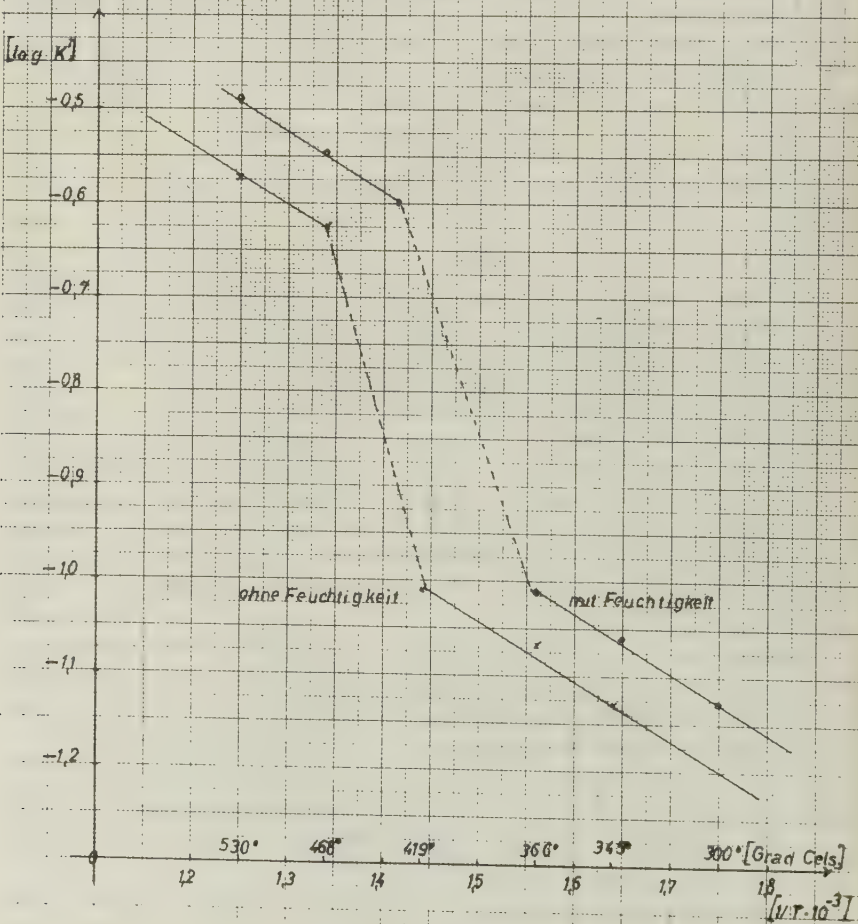
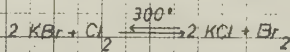
Die Werte der Tabellen VIII und IX werden in der Abb.37 graphisch dargestellt.

Trägt man den $\log K'$ gegen $1/T$ auf, so erhält man parallele Gerade, die für die Reaktion bei Anwesenheit von Wasserdampf zwischen 366°C. und 419°C. und bei Ausschluß von Wasserdampf zwischen 419°C. und 468°C. eine Unstetigkeit aufweisen.

Auf Grund der Knicke der Geraden im Arrhenius-Diagramm der Rückreaktion bei Anwesenheit von Feuchtigkeit (s. Abb.27) bei 419°C. kann man annehmen, daß in Abb.37 die Unstetigkeit der entsprechenden Geraden bei 419°C. liegen muß.

Bestimmung der Wärmetönung

der Reaktion



Die Berechnung der Wärmetönung erfolgt mit Hilfe der van't Hoff'schen Gleichung

$$\frac{d \ln K}{dT} = + \frac{\Delta H}{R T^2}$$

D.f. $\log K' = - \frac{\Delta H/2}{2,3 R T} + C$

Trägt man den $\log K'$ gegen $1/T$ auf, so ist $\text{tg} \alpha = + \frac{\Delta H/2}{2,3 R}$.

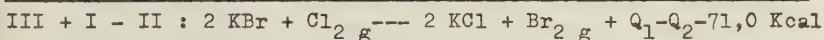
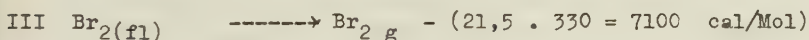
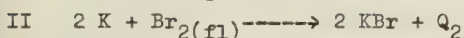
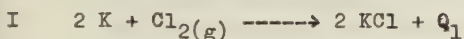
D.h. die Wärmetönung $\Delta H = + 2,3 \cdot 2 \cdot R \cdot \text{tg} \alpha$

Für die Reaktion $2 \text{KBr} + \text{Cl}_2 \longrightarrow 2 \text{KCl} + \text{Br}_2$

errechnet sich aus der Neigung der Geraden in Abb.37 nach obigem Schema für $\Delta H = - 5,2 \text{ (Kcal/Mol)}$.

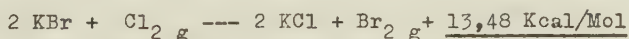
Auf Grund der vorherigen Definition der Gleichgewichtskonstanten K ist für $\Delta H < 0$ die Reaktion exotherm.

Für die Bildungswärme von KCl aus KBr errechnet sich aber wie folgt:



$$Q_1 = 2 \times 104,36 \text{ Kcal/Mol} = 208,72 \quad (7)$$

$$Q_2 = 2 \times 94,07 \text{ " " " " } = 188,14 \quad (8)$$



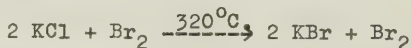
Die Bildungswärme von $\text{KCl}_{(f)}$ aus $\text{KBr}_{(f)}$ beträgt also -13,48 Kcal/Mol, während man aus der Temperaturabhängigkeit der "Gleichgewichtskonstanten" (s. Abb.37) mit Hilfe der van't Hoff'schen Gleichung eine Reaktionswärme von - 5,2 Kcal/Mol erhält. Schon die Tatsache, daß beide Reaktionen nach dem Schnittpunkt über diesen in entgegengesetzter Richtung hinausgehen, zeigt, daß es sich bei diesem nicht um ein echtes thermodynamisches Gleichgewicht handelt. Die Voraussetzung, daß homogene Mischkristalle $\text{KCl} - \text{KBr}$ gebildet werden, ist wahrscheinlich nicht erfüllt; es bilden sich Schichtkristalle, deren Oberflächen-Zusammensetzung mit der Gasphase im Gleichgewicht ist. Die Bruttozusammensetzung der ganzen festen Schicht ist dafür nicht maßgeblich.

16. Diskussion eines möglichen Reaktionsschemas für die Reaktion.



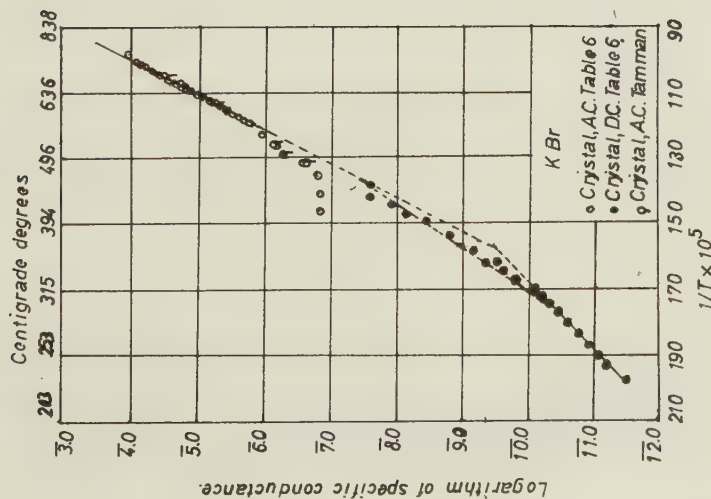
Bei der Diskussion eines Reaktionsschemas sind folgende Tatsachen zu berücksichtigen:

1. Die Chlorierung von KBr besitzt im Temperaturbereich von $366^\circ\text{C.} - 419^\circ\text{C.}$ ein Geschwindigkeitsmaximum (s. Abb. 10).
2. Bei ungf. 320°C. beginnt eine Hemmungsreaktion von der Art:

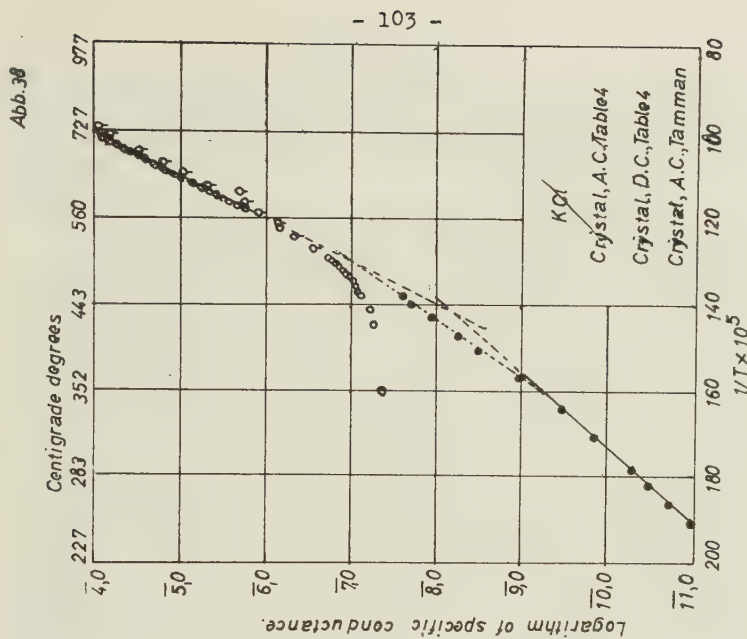


Diese Reaktion stellt eine Rückreaktion dar (s. Abb. 12, 13, 14).

3. Der katalytische Einfluß des Wasserdampfes auf die Chlorierung von KBr, wie auf die Bromierung von KCl beruht vor allem auf der Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit und auf der Verschiebung des Beginns der Rückreaktion von 320°C. nach 280°C.
4. Es liegt nahe, zur Auffindung eines möglichen Reaktionsschemas für die Chlorierung von KBr bei Ausschluß von Wasserdampf die Untersuchungen von Phipps und Partridge (4) über die Leitfähigkeit fester KBr- und KCl-Kristalle im Temperaturbereich von $200^\circ\text{C.} - 700^\circ\text{C.}$ heranzuziehen. Man erhält für beide Salze ziemlich ähnliche Kurven (s. Abb. 38), deren Verlauf kurz beschrieben wird.
 - a) In den Diagrammen der Abb. 38 wird der $\log \kappa$ gegen $1/T$ (κ ist die spezifische Leitfähigkeit und T die abs. Temp.) aufgetragen. Man erhält sowohl für KBr wie für KCl Gerade, die beim KBr bei 370°C. und beim KCl bei 440°C. von einer zweiten Geraden geschnitten werden, die jeweils die doppelte Neigung der ersteren besitzt. Beim KBr entspricht der Geraden bis 370°C. eine Aktivierungsenergie von 22,4 Kcal/Mol, während der Geraden oberhalb 370°C. eine Aktivierungsenergie von 44,5 Kcal/Mol zukommt. Beim KCl entspricht der Geraden bis 440°C. eine Aktivierungsenergie von 23,8 Kcal/Mol, während der Geraden oberhalb 440°C. eine Aktivierungsenergie von 45,6 Kcal/Mol zukommt.
 - b) Die Schnittpunkte sind nicht scharf ausgeprägt. Beim



Leitfähigkeitsmessung an festem KBr Kristall.



Leitfähigkeitsmessung an festem KCl Kristall.

KBr liegen im Temperaturbereich von 315°C . - 470°C . und beim KCl von 350°C . - 485°C . die Meßpunkte etwas höher, als es den ausgezogenen Geraden entsprechen würde.

- c) Phipps und Partridge erklären nun auf Grund der Messung von Überführungszahlen (9, 10, 11), daß jeweils der ausgezogenen Geraden unterhalb der Schnittpunkte, beim KBr also unterhalb 370°C ., beim KCl unterhalb 440°C . reine Kationenleitung und den Geraden oberhalb dieser Schnittpunkte überwiegende Anionenleitung zuzuschreiben ist. In dem Temperaturbereich, in dem die Meßpunkte über den ausgezogenen Geraden liegen, beim KBr also, von 315°C . - 470°C . und beim KCl von 350°C . - 485°C . ist die An- und Kationenleitung vergleichbar.

Im folgenden werden die Temperaturbereiche gegenübergestellt, innerhalb denen KBr und KCl analoge Leitungsverhältnisse aufweisen.

<u>KBr</u>	<u>KCl</u>
200- 315°C . reine Kationenleitung	200- 350°C .
$315-370^{\circ}\text{C}$. Kationenleitung mit etwas Anionenleitung	350- 440°C .
370°C . Kationenleitung - Anionenleitung	440°C .
$370-470^{\circ}\text{C}$. Anionenleitung mit etwa Kationenleitung	$440-485^{\circ}\text{C}$.
470°C : neue Anionenleitung	485°C .

Interessant ist, daß also sowohl beim KBr wie beim KCl drei Temperaturbereiche mit jeweils verschiedener Anionenleitfähigkeit und verschiedener Aktivierungsenergie existieren.

Es wird das Leitfähigkeits-Diagramm für KBr wie für das während der Reaktion entstandene KCl (s. Abb. 38) angeführt, um Aufschluß zu erhalten, ob eine Änderung im Leitungsverhalten des KBr oder des gebildeten KCl der Anlaß zur Bildung des Geschwindigkeitsmaximums ist.

- (9) T.E. Phipps und R.T. Leslie, Journal of the Am.Chem.Soc. 50 (1928) 2412
 (10) G. Tamman u. Veszi, Z.Anorg.allg.Chemie 150 (1926) 335
 (11) W.Jost u.H. Schweitzer, Z.S. Phys.Chem. B 20 (1933) 118

Ein Vergleich der Ergebnisse der Chlorierung von festem KBr mit den von Phipps und Partridge an festen KBr- und KCl-Kristallen durchgeführten Leitfähigkeitsmessungen ist also naheliegend.

1. Wie aus dem Arrhenius-Diagramm (Abb.10) hervorgeht, verläuft die Chlorierung von KBr bis 320°C . nur nach einem Mechanismus. Die Aktivierungsenergie nimmt zwar von 15,5 Kcal/Mol für $\frac{1}{8}$ bis 43 Kcal/Mol für $\frac{3}{4}$ zu, was aber eine Besonderheit der Kinetik sein muß. In dem entsprechenden Temperaturbereich findet man beim KBr (bis 320°C .) und KCl (340°C .) reine Kationenleitung.
2. Den zwei Bereichen mit verschiedenem Beitrag der Kationenleitung (s. Abb.38) beim KBr von 315°C . bis 470°C . und von 470°C . bis 700°C ., beim KCl von 350°C . bis 485°C . und von 485°C . bis 700°C . stehen zwei Temperatur-Zeit-Gebiete mit verschiedener Chlorierungsgeschwindigkeit, Aktivierungsenergie und verschiedenem Endpunkt der Chlorierungsreaktion gegenüber.

- a) Das Temperatur-Zeit-Gebiet, das im Arrhenius-Diagramm (s. Abb.10) für die Chlorierung von KBr bei Ausschluß von Wasserdampf durch ein Dreieck eingegrenzt ist und für das die Aktivierungsenergie scheinbar Null wird, reicht von 315°C . bis 470°C .

In diesem Temperaturbereich ist die Rückreaktion noch so langsam (d.h. die Anionenbeweglichkeit noch so gering), daß im Verhältnis zum Verbrauch die Abdiffusion des Broms viel zu rasch erfolgt und somit der Rückreaktion nicht genügend Brom zur Verfügung steht (s. S.36). Diesem Temperaturbereich entspricht im Leitfähigkeitsdiagramm des Kaliumbromids (315°C . - 470°C .) und des Kaliumchlorids (350°C . - 490°C .) das Übergangsgebiet von reiner Kationenleitung zu überwiegender Anionenleitung. D.h. hier haben Anionen- und Kationenleitung Gleichberechtigung.

Die Chlorierungsreaktion erreicht hier einen Endwert von 92 - 95% Ausbeute.

- b) Oberhalb 470°C . verläuft die Rückreaktion bereits so schnell (d.h. die Anionenbeweglichkeit ist so groß), daß sie von der Abdiffusion des entstandenen Broms nicht mehr beeinflusst wird.

Der zweite Knick in der Leitfähigkeitskurve ist beim KBr bei 470°C . und beim KCl bei 490°C ., d.h. hier beginnt jeweils der Temperaturbereich mit Überwiegen der Anionenleitung (s.Abb.38).

Parallel mit der verstärkten Anionenleitung läuft die Intensivierung der Rückreaktion und die Einstellung des Gleichgewichts Brom/Chlor nach höheren Bromkonzentrationen (s.Abb.11) und damit verbunden die Verschiebung der Ausbeute am Endpunkt von 92 - 95% (bis 419°C .) auf 82 - 85% Ausbeute (s.S.72,73)

3. Ist die Rückreaktion durch die Anionenbeweglichkeit im KCl bedingt, so müssen im Arrhenius-Diagramm für die Bromierung von KCl bei Ausschluß von Wasserdampf die Geraden (s.Abb.14) entsprechend dem Unmerklichwerden der Kationenleitung in der Leitfähigkeitskurve für KCl bei ungf. 485°C . einen Knick aufweisen.

Die Geraden im Arrhenius-Diagramm der Rückreaktion bei Ausschluß von Wasserdampf (s.Abb.14) zeigen aber keine Knickpunkte. Wie in der Theorie auf Seite 72,73, 81 bereits angegeben wurde, besteht diese Schwierigkeit nur darin, daß man für die zweite Gerade nur einen Meßpunkt bei 530°C . besitzt.

Durch den Einfluß des Wasserdampfes wird die Reaktionsgeschwindigkeit der Hin- und Rückreaktion erhöht und dadurch das Reaktionsgeschwindigkeitsmaximum von 385°C . nach 345°C . verschoben. D.h. bei Anwesenheit von Wasserdampf müßten im Arrhenius-Diagramm der Rückreaktion die Geraden nicht bei 470°C ., sondern bei ungf. 430°C . einen Knick aufweisen. Zieht man das Arrhenius-Diagramm der Rückreaktion bei Anwesenheit von Wasserdampf zum Vergleich heran (s. Abb.27), so sieht man, daß die Geraden bei 420°C . einen deutlichen Knick aufweisen. Der Vergleich des Arrhenius - Diagramms der Rückreaktion mit dem Diagramm der Leitfähigkeitsbestimmung von KCl erbringt einen starken Hinweis für die Parallelität der Rückreaktion mit der Leitverhaltung von KCl.

Durch die experimentelle Bestätigung der Rückreaktion liegt es nahe, die Anionenleitung im KCl für das Geschwindigkeitsmaximum bei der Chlorierung von KBr verantwortlich

zu erklären, Die präzise Parallelität der Arrhenius-Diagramme der Rückreaktion und der Leitfähigkeit von KCl liefert dafür einen Beweis. .

4. Das im Arrhenius-Diagramm für die Chlorierung von KBr bei Ausschluß von Wasserdampf eingezeichnete Dreieck grenzt das Temperatur-Zeit-Gebiet ein, in dem die Aktivierungsenergie scheinbar Null wird (s. Abb. 10). Der Grund für das Bestehen zweier definierter Hemmungsgebiete ist, wie oben erläutert, das Vorhandensein zweier verschiedener Zonen der Anionenleitfähigkeit im KCl, einer mit reiner Anionenleitung und einer mit noch merklicher Kationenleitung. Nun wird aber das sogenannte Bromhemmungsgebiet durch ein Dreieck eingegrenzt, dessen drei Ecken bei 310°C ., 380°C . und 480°C . liegen. Bei 380°C . liegt die größte Hemmungsdauer - 10 Min. vor, um nach 310°C . und nach 480°C . hin gegen Null abzunehmen. D.h. bei 380°C . muß die Anionenbeweglichkeit am stärksten von dem Wert der extrapolierten Leitfähigkeitskurve von KBr abweichen. Ein Vergleich der Leitfähigkeitskurve für KBr mit dem Arrhenius-Diagramm für die Chlorierung von KBr läßt erkennen, daß sich das eingezeichnete Dreieck im Diagramm der Leitfähigkeitsuntersuchung von festen KBr-Kristallen (s. Abb. 38) wieder findet. Die Frage, ob das Leitfähigkeits-Diagramm des Kaliumbromids oder des Kaliumchlorids zum Vergleich mit dem bei der Chlorierung auftretenden Bromhemmungsgebiet herangezogen werden soll, kann schwer entschieden werden. In diesem Temperaturgebiet handelt es sich ja nicht um reine Kationen- oder Anionenleitung, sondern um einen Übergang von einem zum anderen.

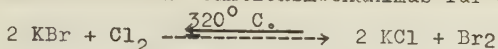
Wenn die Rückreaktion auch nur durch die Anionenleitung im KCl erklärt werden kann, so kann aber, wie aus der Identität des Bromhemmungsgebiets bei der Chlorierung von KBr mit dem Dreieck im Diagramm der Leitfähigkeit von festem KBr hervorgeht, für das Übergangsgebiet zwischen Anionen- und Kationenbeweglichkeit ohne weiteres auch die Verminderung des Anteils der Kationenbeweglichkeit für das ^RReaktionsgeschehen verantwortlich sein.

Zusammenfassend kann man sagen, daß alle in der vorliegenden Arbeit bei den einzelnen Meßreihen und Problemen aufgestellten Behauptungen durch den Vergleich mit den Diagrammen der Leitfähigkeitsbestimmungen von festen KBr- und KCl-Kristallen eine befriedigende Bestätigung erfahren haben.

Der Einfluß des Wasserdampfes auf die Chlorierung von KBr im Vergleich mit den Ergebnissen der Leitfähigkeitsmessungen an festen KBr- und KCl-Kristallen.

Der Vergleich der Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessungen an festen KBr- und KCl-Kristallen ist natürlich auf die Versuchsergebnisse der Chlorierung von KBr bei Ausschluß von Wasserdampf beschränkt. Der katalytische Einfluß des Wasserdampfes auf die Reaktionsgeschwindigkeit und damit verbunden die Verschiebung des Beginns der Rückreaktion von 320°C. nach 280°C. bedingt die Verschiebung des Reaktionsgeschwindigkeitsmaximums von 385°C. bei Ausschluß von Wasserdampf nach 345°C. Es liegen keine Messungen über den Einfluß des Wasserdampfes auf die Leitfähigkeit von KBr- und KCl-Kristallen vor, sodaß ein Vergleich nicht möglich ist. Da es sich aber bei der Leitfähigkeit um eine reine Stoffeigenschaft handelt, sind durch die Anwesenheit von Wasserdampf keine Änderungen im Leitungsverhalten zu erwarten. Der Einfluß des Wasserdampfes scheint vielmehr darauf zu beruhen, daß er eine Auflockerung der Oberfläche bewirkt und damit den Angriff des Chlors und des Broms erleichtert.

Versucht man nun einen Reaktionsmechanismus für die Reaktion



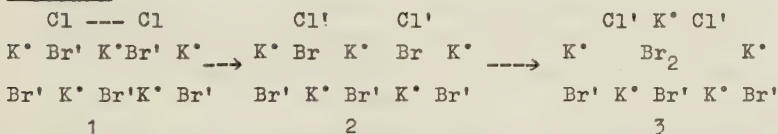
zu diskutieren, so muß er auf Grund der erhaltenen Ergebnisse folgenden Bedingungen entsprechen:

1. Bis 320°C . wird der Reaktionsmechanismus durch reine Kationenleitung bestimmt.
2. Oberhalb 320°C . muß durch die beginnende Anionenleitung im entstehenden KCl eine Hemmungsreaktion das Geschwindigkeitsmaximum im Bereich von 366°C . - 420°C . erklären.

G.M. Schwab und Th. Skoulikidis haben für die Chlorierung von AgBr, das ebenso wie das entstehende AgCl ein Kationenleiter ist, einen Mechanismus diskutiert, der zur Vorstellung einer geschwindigkeitsbestimmenden Grenzflächenreaktion führt.

Angewandt auf das Beispiel des KBr entspricht das folgendem Schema:

Schema I



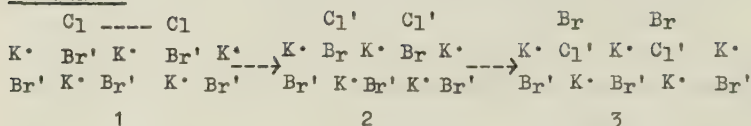
Es wird also ein Ladungsaustausch zwischen Chlor und Bromionen und Übergang der Kaliumionen angenommen. Aus dem entstandenen Loch kann dann das gebildete Brom entweichen und neues Chlor eintreten. Dieser Mechanismus ist in Analogie zum AgBr solange zu vertreten, als KBr ein reiner Kationenleiter ist.

Mit beginnender Anionenbeweglichkeit muß bei Ausschluß von Wasserdampf ab ungf. 320°C . und bei Anwesenheit von Wasserdampf ab ungf. 280°C . ein zusätzlicher Mechanismus diskutiert werden.

Zur Erklärung der Hemmungsreaktion stehen erstens die ab 320°C . beginnende Anionenbeweglichkeit im KBr und zweitens die ab ungf. 340°C . beginnende Anionenbeweglichkeit im KCl zur Diskussion.

In Schema II wird die Austauschdiffusion zwischen Chlor und Bromionen auf Grund der Anionenbeweglichkeit im KBr untersucht.

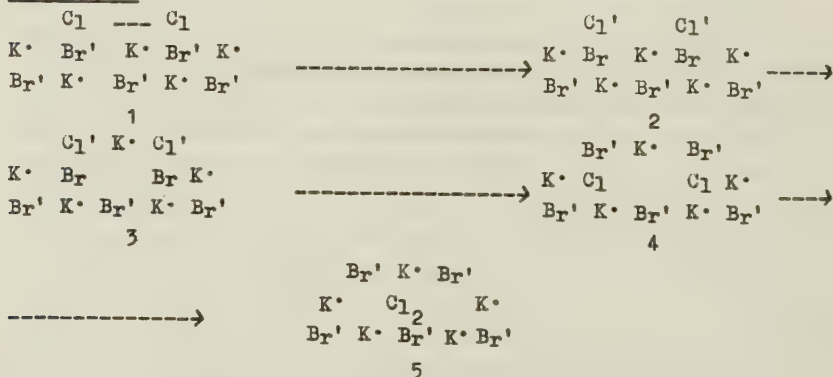
Schema II



Schritt 1 -- 2 ist identisch mit dem vorher diskutierten Mechanismus für Kationenbeweglichkeit. Schritt 2--3 ist im ersten Fall das Herausdiffundieren der Kaliumionen und damit verbunden das Aufwachsen der neu entstandenen Kaliumchloridkristallite, im zweiten Fall aber das Hineindiffundieren der Chlorionen in das Kaliumbromidgitter. Das bedeutet im ersten Fall einen Gitterabbau, im zweiten Fall einen Gitterumbau. Ist der Austausch zwischen Chlorionen und Brom schneller als das Herausdiffundieren des Kaliumions aus dem KBr Gitter, dann findet die Reaktion im wesentlichen nach dem Schema II statt.

Im folgenden Schema III wird die Austauschdiffusion zwischen Brom und Chlorionen auf Grund der Anionenbeweglichkeit im entstandenen KCl diskutiert, also die Rückreaktion.

Schema III



Schritt 1 -- 2 und 2 -- 3 ist vollkommen identisch mit dem in Schema I für reine Kationenleitung diskutierten Mechanismus. Sind die Anionen des in Schritt 2 -- 3 entstandenen KCl

beweglich, so ist Schritt 3 -- 4 möglich. D.h. das gebildete Brom reagiert wieder mit den Chlorionen unter Bildung von Cl_2 und KBr (Rückreaktion!).

Schema III zeigt, daß die Anionenbeweglichkeit im entstandenen KCl eine Rückreaktion mit jeder beliebigen Geschwindigkeit, die kleiner ist als die der Chlorierung von KBr zuläßt. Das bedeutet aber, daß Schema III eine Hemmung durch die Rückreaktion erklären kann.

In Schema I wird ein Mechanismus für reine Kationenbeweglichkeit diskutiert.

Schema III erklärt die bei Ausschluß von Wasserdampf bei ungf. 320°C . und bei Anwesenheit von Wasserdampf bei ungf. 280°C . auftretende Rückreaktion durch die zusätzliche Anionenbeweglichkeit im gebildeten KCl .

Die Annahme, daß Hin- und Rückreaktion verschiedene Mechanismen besitzen, gilt natürlich nicht mehr im thermodynamischen Gleichgewicht, d.h. nach Ausbildung eines stabilen Mischkristalles.

In Schema I und III wird also ein Reaktionsmechanismus beschrieben, der mit dem experimentellen Befund übereinstimmt.

Zusammenfassung

Sämtliche in der vorliegenden Arbeit unternommenen Versuche dienten zur Aufklärung der Kinetik der Chlorierung von KBr in Abhängigkeit von der Temperatur.

Die Klärung des bei der Chlorierung von KBr bei Ausschluß von Wasserdampf bei ungf. 385°C. auftretenden Geschwindigkeitsmaximums war Ziel und Aufgabe der vorliegenden Dissertation.

Im folgenden werden die Ergebnisse der in der Arbeit angeführten Versuche zusammengefaßt vorgetragen.

Zur Klärung der Ursache für die Entstehung dieses Geschwindigkeitsmaximums wurden ausgeführt:

1. Die quantitative Bestimmung der Bromadsorption bei verschiedenen Temperaturen und Zeiten der Reaktionsdauer.
2. Die quantitative Untersuchung der Reaktion



in der vorliegenden Arbeit als Rückreaktion bezeichnet.

(S.Abb. 12, 13, 14)

Das Ergebnis dieser Meßreihen zeigt, daß für das bei Ausschluß von Wasserdampf bis 385°C. auftretende Geschwindigkeitsmaximum nur die bei ungf. 320°C. beginnende Rückreaktion verantwortlich ist.

Die Deutung des im Arrhenius'-Diagramm für die Chlorierung von KBr (s.Abb.10) durch ein Dreieck eingegrenzten Temperatur - Zeit - Gebiets, in dem die Aktivierungsenergie scheinbar Null wird, fordert, daß in diesem Temperatur - Zeit - Bereich dem Chlorstrom zugesetztes Brom eine zusätzliche Hemmung ausüben muß (s.S. 36, 37, Abb.15). Diese Hypothese konnte durch die ausgeführten Messungen befriedigend bestätigt werden.

Der Vergleich der bei der Chlorierung von KBr bei Ausschluß von Wasserdampf erhaltenen Ergebnisse mit den von Phipps und Partridge an festen KBr- und KCl - Kristallen durchgeführten Leitfähigkeitsmessungen führte zu der begründeten Auffassung, daß bis 320°C. die Kationenleitung den Reaktionsmechanismus bestimmt.

Ab 340°C . wird dieser Reaktionsmechanismus durch die beginnende Anionenleitung im entstandenen KCl gestört. Die nun mögliche Austauschdiffusion zwischen Brom und Chlorionen bedeutet aber nichts anderes als die vorher erwähnte Rückreaktion. Aus der Diskussion des Arrhenius-Diagramms der Chlorierung von KBr (s. Abb. 10) geht hervor, daß es zwei verschiedene Arten der Rückreaktion mit jeweils definierter Aktivierungsenergie geben muß. Im Diagramm der Leitfähigkeitsuntersuchung von festen KCl-Kristallen findet man im entsprechenden Temperaturbereich zwei verschiedene Bereiche der Anionenleitfähigkeit mit oder ohne Kationenleitung. Anschließend an die reine Kationenleitung folgt im Bereich von 310°C . - 370°C . ein Übergang von der reinen Kationen- zur überwiegenden Anionenleitung. Diesem Temperaturbereich entspricht bei der Chlorierung von KBr das Bromhemmungsgebiet (die Aktivierungsenergie ist hier scheinbar Null), das im Arrhenius - Diagramm durch ein Dreieck eingegrenzt werden kann. Das Dreieck findet sich im Diagramm der Leitfähigkeitsuntersuchung von festem KBr im entsprechenden Temperaturbereich wieder und grenzt hier das Übergangsgebiet von reiner Kationenleitung zur überwiegenden Anionenleitung ein.

Anschließend wird ein Reaktionsmechanismus diskutiert, der den erhaltenen Meßergebnissen entspricht.

Die Untersuchungen über den Einfluß des Wasserdampfes auf die Chlorierung des KBr zeigen, daß die Reaktionsgeschwindigkeit der Hinreaktion, wie die der Rückreaktion stark erhöht wird. Damit ist die Verschiebung des Reaktionsgeschwindigkeitsmaximums von 385°C . nach 280°C . verbunden.

Es liegen keine Meßergebnisse über den Einfluß des Wasserdampfes auf die Leitfähigkeit von KBr- bzw. KCl- Kristallen vor, so daß ein Vergleich nicht möglich ist. Da es sich aber bei der Leitfähigkeit um eine Stoffeigenschaft handelt, sind keine Verschiebungen der Temperaturbereiche der Kationen- und Anionenleitfähigkeit zu erwarten. Der Einfluß des Wasserdampfes scheint vielmehr auf der Auflockerung der Oberfläche zu beruhen und damit den Angriff des Chlors und Broms zu erleichtern.

Literaturverzeichnis

- 1.) G.M. Schwab
Beobachtungen an Oberflächenreaktionen
Chimia 9 (1955) 250
- 2.) G.M. Schwab und S.A. Riethmayer
Untersuchung autokalytischer Grenzflächenreaktionen
" Zeitschrift für Phys.Chemie, Neue Folge ", 7,5/6, 1956
L'interprétation des oxydations autocatalytiques au
moyen de considérations géométriques
Journal de Chimie Physique, 1956 p. 823
- 3.) T.E. Phipps und E.G. Partridge
Temperature-Conductance Curves of solid Salts
II. Halides of Potassium and Thallium
Journal of the American Chem.Soc. 51 (1929) 1331
- 4.) E. Sälzle
Diplomarbeit, Universität München 1958
- 5.) Landolt - Börnstein, Phys.chem. Tab./II S.1333
- 6.) Landolt - Börnstein, Phys.chem.Tab./II S.1317
- 7.) Landolt - Börnstein, Phys.chem. Tab./II S.1509
- 8.) Landolt - Börnstein, Phys.chem. Tab./II S.1509
- 9.) T.E. Phipps und R.T. Leslie
Transference numbers in solid sodium Chloride
Journal of the Am.Chem. soc. 50 (1928) 2412
- 10.) G. Tamman and G. Veszi
Z.Anorg.allg.Chem. 150 (1926) 335
- 11.) W.Jost und H.Schweitzer
Z.S. Phys.Chem. B 20 (1933) 118
- 12.) H.Noller und H. Wolff
Über ein Temperaturmaximum der Geschwindigkeit bei
der Adellilian von KCl an Propylen und Äthylen
" Zeitschrift für Phys.Chemie, Neue Folge " 13, 3/4, 1957
- 13.) Th. Skoulikidis
Kinetik der Chlorierung fester Bromidsalze
Habilitationssarbeit TH Athen 1955

Ich, Erich Sälzle wurde am 29.7.1930 als Sohn der Eheleute Johannes und Anna-Maria (geb. Fiehl) Sälzle in München geboren. Von 1937 - 1941 besuchte ich die Volksschulen in Mindelheim und Mühldorf (a. Inn). 1941 trat ich in die Oberschule in Mühldorf ein, an der ich bis 1943 bleiben konnte. Von 1943 - 1947 besuchte ich die Oberschule in Kaufbeuren. 1947 trat ich in das alte Realgymnasium in München ein, wo ich dann 1950 die Reifeprüfung ablegte.

Im Sommersemester 1951 begann ich mit dem Chemiestudium an der Universität in München.

Im September 1954 legte ich die Vordiplom - Prüfung und im Februar 1957 die Diplom - Hauptprüfung an der Universität in München ab. Im Juni 1957 begann ich unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. G. M. Schwab am Phys. chem. Institut der Universität München mit der Diplomarbeit und im März 1958 mit der vorliegenden Dissertation.

